

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開平7-108177	Japan Unexamined Patent Publication Hei 7- 108177
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成7年(1995)4月25日	1995 (1995) April 25*

Public Availability

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成7年(1995)4月25日	1995 (1995) April 25*

Technical

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
脱硝触媒の製造方法	MANUFACTURING METHOD OF NITRATE REMOVING CATALYST
(51)【国際特許分類第6版】	(51) [International Patent Classification, 6th Edition]
B01J 37/02 301 P 8017-4G	B01J 37/02 301 P 8017-4G
ZAB 8017-4G	ZAB 8017-4G
B01D 53/86 ZAB	B01D 53/86 ZAB
53/94	53/94
B01J 23/22 ZAB A 8017-4G	B01J 23/22 ZAB ABA 17-4G
23/28 ZAB A 8017-4G	23/28 ZAB A 8017BA
23/30 ZAB A 8017-4G	23/30 ZAB A 8017BA
29/26 ZAB A 9343-4G	29/26 ZAB A 9343BA
【FI】	[FI]
B01D 53/36 ZAB	B01D 53/36 ZAB
102 D	102 D
【請求項の数】	[Number of Claims]
8	8
【出願形態】	[Form of Application]
OL	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
11	11

Filing**【審査請求】**

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平5-256108

Japan Patent Application Hei 5- 256108

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成5年(1993)10月13日

1993 (1993) October 13*

Parties**Applicants****(71)【出願人】**

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000005441

000005441

【氏名又は名称】

[Name]

バブコック日立株式会社

BABCOCK-HITACHI KK

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

Tokyo Chiyoda-ku Otemachi 2-6-2

Inventors**(72)【発明者】**

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

横山 公一

Yokoyama Koichi

【住所又は居所】

[Address]

広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社呉研究所内

Hiroshima Prefecture Kure City Takara-cho third 36*
Babcock-Hitachi KK Wu research laboratory ***(72)【発明者】**

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

福田 祐治

Fukuda Yuji

【住所又は居所】

[Address]

広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社呉研究所内

Hiroshima Prefecture Kure City Takara-cho third 36*
Babcock-Hitachi KK Wu research laboratory ***(72)【発明者】**

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

加藤 泰良

Kato **

【住所又は居所】

[Address]

広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社呉研究所内

Hiroshima Prefecture Kure City Takara-cho third 36*
Babcock-Hitachi KK Wu research laboratory *

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

川北 武長

Abstract

(57)【要約】

【目的】

触媒の焼成時または使用時におけるシンタリングの発生をなくし、高い脱硝活性を有する脱硝触媒の製造方法を提供する。

【構成】

窒素酸化物を含有する排ガスにアンモニアを注入し、このアンモニアを還元剤として窒素酸化物を接触還元する脱硝触媒を製造する方法において、モリブデン、タングステン、バナジウムから選ばれた一種以上の酸化物からなる活性成分を高温水蒸気と反応させて蒸気圧の高い化合物とし、この化合物を、化合物が形成された場所と連続した空間内に存在する加熱されたシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ニオブ、ゼオライトおよび表面にシリカを析出させたチタニアのうち一種以上からなる担体と接触させて担体表面に触媒成分を担持させる。

【効果】

高活性で耐シンタリング性の高い脱硝触媒を低コストで製造することができる。

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Kawagita Takenaga

(57) [Abstract]

[Objective]

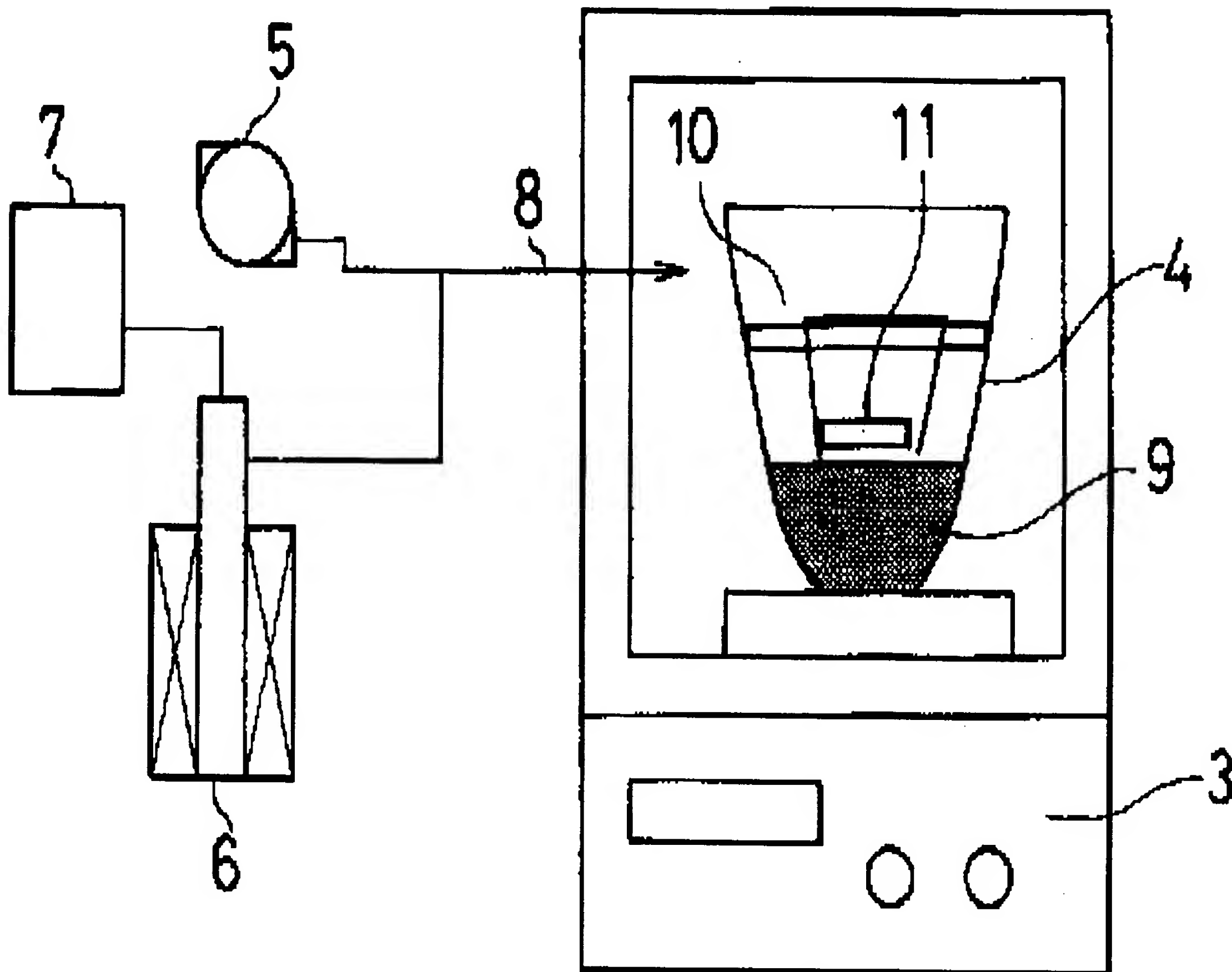
Occurrence of sintering at time of calcining catalyst or time of use is lost, manufacturing method of nitrate removing catalyst which possesses high denitrifying activity is offered.

[Constitution]

To fill ammonia to exhaust gas containing nitrogen oxide , regarding to the method which produces nitrate removing catalyst which catalytic reduction does nitrogen oxide with the this ammonia as reducing agent , it reacts with hot water vapor and to designate the active component which consists of oxide of one kind or more which is chosen from molybdenum , tungsten , vanadium as compound where vapor pressure is high, this compound , site where compound was formed and it exists inside space which is continued contacting with carrier which consists of the inside one kind or more of titania which precipitated silica to silica , alumina , titania , zirconia , niobia , zeolite and surface which are heated, catalyst component is borne in carrier surface .

[Effect (s)]

nitrate removing catalyst whose resistance sintering characteristic is high with high activity can be produced with low cost .



- 3 : 電気炉
- 4 : るつぼ
- 5 : エアポンプ
- 6 : 蒸発器
- 7 : 水定量供給ポンプ
- 8 : 供給ガス
- 9 : 酸化バナジウム粉末
- 11 : 担体ペレット

Claims

【特許請求の範囲】

[Claim (s)]

【請求項 1】

[Claim 1]

窒素酸化物と還元剤として注入されたアンモニアとを含有する排ガス中の窒素酸化物を接触還元する脱硝触媒の製造方法において、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる活性成分を高温水蒸気と反応させ、蒸気圧の高い化合物を形成させ、生成した該化合物を化合物が形成された場所と連続した空間内に存在する加熱したシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ニオブアおよびゼオライトの一種以上からなる担体と接触させることにより、担体表面に活性成分酸化物の薄膜を形成することを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

【請求項 2】

窒素酸化物と還元剤として注入されたアンモニアとを含有する排ガス中の窒素酸化物を接触還元する脱硝触媒の製造方法において、(1) モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる活性成分とシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ニオブアおよびゼオライトの一種以上からなる担体とを接触させ、(2) 該担体と該活性成分を高温水蒸気に曝すことを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

【請求項 3】

窒素酸化物と還元剤として注入されたアンモニアとを含有する排ガス中の窒素酸化物を接触還元する脱硝触媒の製造方法において、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる活性成分を高温水蒸気と反応させ、蒸気圧の高い化合物を形成させる第 1 の工程と、生成した該化合物を化合物が形成された場所と連続した空間内に存在する加熱したシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ニオブアおよびゼオライトの一種以上からなる担体と接触させることにより、担体表面に活性成分酸化物の薄膜を形成する第 2 の工程とよりなる過程を複数回繰返すことを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

【請求項 4】

窒素酸化物と還元剤として注入されたアンモニアとを含有する排ガス中の窒素酸化物を接触還元する脱硝触媒の製造方法において、(1) モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる活性成分と、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニ

molybdenum (Mo), tungsten (W), active component which consists of oxide of one kind or more which is chosen from vanadium (V) reacting with hot water vapor in manufacturing method of nitrate removing catalyst which catalytic reduction does nitrogen oxide in exhaust gas which contains ammonia which as nitrogen oxide and reducing agent was filled, forming compound where vapor pressure is high, manufacturing method . of nitrate removing catalyst which designates that thin film of active component oxide is formed in carrier surface said compound which it forms site where compound was formed and by contacting with carrier which consists of the one kind or more of silica , alumina , titania , zirconia , niobia and zeolite which it exists inside space which is continued are heated, as feature

[Claim 2]

(1) molybdenum (Mo), tungsten (W), active component which consists of oxide of one kind or more which is chosen from vanadium (V) and carrier which consists of one kind or more of silica , alumina , titania , zirconia , niobia and zeolite contacting in the manufacturing method of nitrate removing catalyst which catalytic reduction does nitrogen oxide in exhaust gas which contains ammonia which as nitrogen oxide and reducing agent was filled, manufacturing method . of nitrate removing catalyst which exposes (2) said carrier and said active component to the hot water vapor and designates thing as feature

[Claim 3]

molybdenum (Mo), tungsten (W), active component which consists of oxide of one kind or more which is chosen from vanadium (V) reacting with hot water vapor in manufacturing method of nitrate removing catalyst which catalytic reduction does nitrogen oxide in exhaust gas which contains ammonia which as nitrogen oxide and reducing agent was filled, first step. which forms compound where vapor pressure is high said compound which is formed site where compound was formed and it exists inside space which is continued in contacting with carrier which consists of one kind or more of silica , alumina , titania , zirconia , niobia and zeolite which are heated depending, manufacturing method . of nitrate removing catalyst which designates that process which consists of second step which forms thin film of active component oxide in carrier surface is repeated multiple times as feature

[Claim 4]

In manufacturing method of nitrate removing catalyst which catalytic reduction does nitrogen oxide in exhaust gas which contains ammonia which as nitrogen oxide and reducing agent was filled, (1) molybdenum (Mo), tungsten (W), active component which consists of oxide of one kind or more which is chosen from vanadium (V) and, manufacturing method . of

ア、ニオブアおよびゼオライトの一種以上からなる担体とを接触させる第 1 の工程と、(2) 該担体と該活性成分を高温水蒸気に曝す第 2 の工程とよりなる過程を複数回繰返すことを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

【請求項 5】

請求項 3 において、水蒸気中で反応する活性成分を処理する度に任意の組成とすることにより、任意の順序で任意の組成の多層膜を形成することを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

【請求項 6】

請求項 4 において、水蒸気中で担体に接触させる活性成分を処理する度に任意の組成とすることにより、任意の順序で任意の組成の多層膜を形成することを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

【請求項 7】

窒素酸化物と還元剤として注入されたアンモニアとを含有する排ガス中の窒素酸化物を接触還元する脱硝触媒の製造方法において、あらかじめ酸化チタン表面にシリカを析出させて担体を形成し、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる活性成分を高温水蒸気と反応させ、蒸気圧の高い化合物を形成させ、生成した該化合物を化合物が形成された場所と連続した空間内に配置され加熱された前記担体と接触させることにより、担体表面に活性成分層を担持させることを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

【請求項 8】

窒素酸化物と還元剤として注入されたアンモニアとを含有する排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための脱硝触媒を製造する方法において、あらかじめ、酸化チタン粉末または酸化チタンを含むスラリーとシリコン化合物を含む溶液またはガスとを接触させ、酸化チタン表面にシリカを析出させ、次いで、水蒸気の下で該析出体とバナジウム、タングステンもしくはモリブデンの酸化物、または熱処理によってこれらの酸化物を生成する化合物の一種以上と接触させることを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

nitrate removing catalyst which designates that process which carrier which consists of one kind or more of silica , alumina , titania , zirconia , niobia and zeolite exposes the first step. (2) said carrier and said active component which contact to hot water vapor and consistsof second step is repeated multiple times as feature

[Claim 5]

manufacturing method . of nitrate removing catalyst which designates that multilayer film of composition of option is formed with order of option in Claim 3 , bymaking composition of option in degree which treats active component which reacts in water vapor , as feature

[Claim 6]

manufacturing method . of nitrate removing catalyst which designates that multilayer film of composition of option is formed with order of option in Claim 4 , bymaking composition of option in degree which treats active component which contacts carrier in water vapor , as feature

[Claim 7]

Precipitating silica beforehand to titanium dioxide surface in manufacturing method of the nitrate removing catalyst which catalytic reduction does nitrogen oxide in exhaust gas which contains the ammonia which as nitrogen oxide and reducing agent was filled, to form carrier ,molybdenum (Mo), tungsten (W), active component which consists of oxide of one kind or more which is chosen from vanadium (V) reacting with hot water vapor , Forming compound where vapor pressure is high, manufacturing method . of nitrate removing catalyst which designates that active component layer is borne in carrier surface by contactingwith aforementioned carrier which site where compound wasformed is arranged said compound which it forms inside space which iscontinued is heated, as feature

[Claim 8]

Regarding to method which produces nitrate removing catalyst in order catalytic reduction todo nitrogen oxide in exhaust gas which contains ammonia which was filled as nitrogen oxide and reducing agent , beforehand, slurry and includes silicon compound solution or gas which include titanium dioxide powder or titanium dioxide contacting, precipitating silica to titanium dioxide surface , next, manufacturing method . of nitrate removing catalyst which designates that it contacts with the one kind or more of compound which under existing of water vapor forms these oxide with oxide , or thermal processing of said precipitation body and the vanadium , tungsten or molybdenum as feature

Specification**【発明の詳細な説明】****【0020】****実施例 2****実施例 1**

と同じ装置を用い、電気炉内部温度を 200 deg C にした以外は全く同じ条件で試験を行なった。

実施例 3**実施例 1**

と同じ装置を用い、電気炉内部温度を 900 deg C にした以外は全く同じ条件で試験を行なった。

実施例 4**実施例 1**

と同じ装置を用い、電気炉内部湿度を 100%水蒸気にした以外は全く同じ条件で試験を行なった。

実施例 5**実施例 1**

と同じ装置を用い、酸化タングステン(5g)を活性成分とした以外は全く同じ条件で試験を行なった。

【0032】**実施例 26**

五酸化バナジウム粉末の代わりに三酸化モリブデン粉末を使用した。

その他は実施例 20 と同様に処理した。

実施例 27

五酸化バナジウム粉末の代わりに三酸化モリブデン粉末を使用した。

その他は実施例 21 と同様に処理した。

実施例 28

五酸化バナジウム粉末の代わりに三酸化モリブデン粉末を使用した。

その他は実施例 22 と同様に処理した。

比較例 15

~23

実施例 20**[Description of the Invention]****[0020]****Working Example 2****Working Example 1**

With making use of same equipment , other than designating electric furnace inside temperature as 200 deg C, it tested with completely same condition .

Working Example 3**Working Example 1**

With making use of same equipment , other than designating electric furnace inside temperature as 900 deg C, it tested with completely same condition .

Working Example 4**Working Example 1**

With making use of same equipment , other than designating electric furnace inside humidity as 100% water vapor , it tested with completely same condition .

Working Example 5**Working Example 1**

With making use of same equipment , other than designating tungsten oxide (5 g) as active component , it tested with completely same condition .

[0032]**Working Example 2 6**

molybdenum trioxide powder was used in place of vanadium pentoxide powder .

It treated other things in same way as Working Example 2 0.

Working Example 2 7

molybdenum trioxide powder was used in place of vanadium pentoxide powder .

It treated other things in same way as Working Example 2 1.

Working Example 2 8

molybdenum trioxide powder was used in place of vanadium pentoxide powder .

It treated other things in same way as Working Example 2 2.

Comparative Example 15

- 23

Working Example 2 0

~28 の処理法において、水蒸気の代わりに空気を流して処理した。

比較例 24

~26

実施例 20

~22 の処理法において、ケイ酸エチル無添加とした。

【0033】

試験例

実施例および比較例により得られた触媒を粉碎して 10~20 メッシュに整粒し、下記条件で脱硝活性および結晶子径の測定を行なった。

- air sink * was treated in place of water vapor in the treatment method of 28.

Comparative Example 24

- 26

Working Example 2 0

- It made ethyl silicate no addition in treatment method of 22.

[0033]

Test Example

powder fragment doing catalyst which is acquired with Working Example and Comparative Example granulating it made 10 - 20 mesh , measured denitrifying activity and crystallite diameter with thebelow-mentioned condition .

1)脱硝活性	
1) denitrifying activity	
反応温度	: 350℃
reaction temperature	: 350 *
H3 : 200 ppm	
H3 :200 ppm	
O2 : 3%、N2 :残ガス流速: 17m/h2)結晶子径処理温度: 550℃	
O2 :3% , N2 :residual gas flow rate :17m/h 2) crystallite diameter treatment temperature :550*	
処理時間: 2時間	
treatment time :2 hours	

半価幅から計算)

図 11 および図 12 に試験例の結果を示す。

本結果から、本発明の触媒は、いずれの場合にも、高脱硝率を維持しながら、シンタリングも防止していることがわかる。

これに対して、比較例のもので、高脱硝率とシンタリング防止の両方を達成しているものは見当たらない。

【0034】

本実施例方法で処理することのできる担体形状は通常の押し出し成形法によるハニカム形状、

From half height bandwidth calculation)

Result of Test Example is shown in Figure 11 and Figure 12 .

From this result, as for catalyst of this invention , while maintaininghigh NOx removal efficiency, it understands to in each case that itprevents also sintering .

Vis-a-vis this, with those of Comparative Example , those which achieve both of high NOx removal efficiency and sintering prevention are not found.

[0034]

carrier shape which can treat with this working example method with conventional extrusion molding method is good,

板状、状、円筒状、顆粒状など、いかなる形状でもよい。

活性成分の担体への移動量は反応時間、反応温度、水蒸気の濃度を制御することによって容易に行なうことが可能である。

[0001]

【産業上の利用分野】

本発明は、脱硝触媒の製造方法に係り、特に還元剤としてアンモニアを使用して、排ガス中の窒素酸化物を除去する脱硝触媒の製造方法であって、特に高い脱硝活性を維持し、かつシンタリングによる触媒の活性低下を抑制した脱硝触媒の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

燃焼排ガス中の窒素酸化物を除去する従来技術の概要を図 6 に示す。

ボイラ 12 から出た排ガスは排ガス煙道に設けた NH₃ 導入部 17 によりアンモニアを混合され、脱硝装置 13 内に設けられた脱硝触媒と接触することにより排ガス中の窒素酸化物が還元除去される。

除去された排ガスは空気予熱器 14 においてボイラに供給する燃焼空気を加熱したのち、集塵機 15 において脱塵され、排ガス煙突 16 より大気中に放出される。

この装置は、煙道に 400 deg C 前後の適当な温度でアンモニアを注入することにより、注入したアンモニア(NH₃)を還元剤として窒素酸化物(ほとんど NO であるが、NO₂、N₂O 他の成分も存在するため NO_x という)を窒素(N₂)と水蒸気(H₂O)に分解している。

この際、該反応における反応速度および反応率を向上させるために脱硝触媒を利用している。

脱硝触媒の製造方法は一般的に、担体となる高比表面積(約 100m²/g 以上)酸化物に活性成分となる酸化物を担持させた後、焼成するという過程をとっている。

[0003]

脱硝触媒としては、酸化チタンを主成分として(これを触媒担体として)、バナジウム酸化物、タ

any shape such as honeycomb shape, platelet, condition and cylinder, granule.

As for amount of movement to carrier of active component it is possible to do easily by fact that concentration of reaction time, reaction temperature, water vapor is controlled.

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention relates to manufacturing method of nitrate removing catalyst, using ammonia as the especially reducing agent, with manufacturing method of nitrate removing catalyst which removes nitrogen oxide in exhaust gas, especially maintains high denitrifying activity, regards manufacturing method of nitrate removing catalyst which at same time controls activity decrease of catalyst with sintering.

[0002]

[Prior Art]

gist of Prior Art which removes nitrogen oxide in combustion exhaust gas is shown in Figure 6.

exhaust gas which comes out of boiler 12 is mixed ammonia by NH₃ inlet part 17 which is provided in exhaust gas smoke path, nitrogen oxide in exhaust gas is reduced is removed by contacting with nitrate removing catalyst which is provided inside the nitrogen oxide-removal device 13.

exhaust gas which is removed after heating combustion air which is supplied to boiler in air preheater 14, dust removal is done in dust collector 15, from the exhaust gas chimney 16 is discharged in atmosphere.

this equipment nitrogen (N₂) with disassembles nitrogen oxide (For most part, it is a NO, but because also NO₂, N₂O other component exists, NO_x you call) in water vapor (H₂O) with ammonia (NH₃) which was filled by in smoke path filling ammonia with suitable temperature approximately of 400 deg C, as reducing agent.

this occasion, reaction rate and reaction ratio in said reacting nitrate removing catalyst is utilized in order to improve.

manufacturing method of nitrate removing catalyst generally, after bearing oxide which becomes active component in high specific surface area (Approximately 100 m²/g or more) oxide which becomes carrier, has taken process that is calcined.

[0003]

As nitrate removing catalyst, with titanium dioxide as main component (This catalyst support doing), those which one

ングステン酸化物、モリブデン酸化物などの活性成分を一種以上添加したものが使用されている。

この触媒の製造方法としては、酸化チタンと活性成分をペーストにして混練したのち、乾燥、焼成する方法が比較的多く採用されている。

この際、該担体に活性成分を均質に分散させることにより、より高活性な触媒が得られる。

そのため、例えば五酸化バナジウムの場合は、バナジン酸塩を硫酸に溶解させた後、硫酸根を含むチタニアスラリーと混合することにより、分散性を良くしていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記方法では、担体を一度、水を添加したスラリーまたはペースト状にする必要が生じること、また活性成分も水溶液にして添加するため、活性成分原料が高価なものになり易いこと、さらに均質に担持するにはある程度長時間攪拌(スラリーの場合)または混練(ペーストの場合)することが必要になることといった問題点を含んでいた。

また、例えば担体表面に酸化タングステン層を形成しその表面に酸化バナジウム層を設けるといった活性成分の多層膜化も液相を用いた従来の方法では実現困難であった。

【0005】

一方、モリブデン酸化物を活性成分とする場合、酸化モリブデン蒸気中を加熱した酸化チタン粉末に蒸着させるという方法が考案されている(特公昭 57-7110 号公報)。

この方法は、酸化モリブデンに対しては有効であるが、酸化バナジウムおよび酸化タングステンに対してはこれらの酸化物の蒸気圧が低いいため実用的でない。

活性成分の多層膜化についても、酸化モリブデン以外の活性成分に対して効果が少ないので、対処できないものであった。

【0006】

さらに上記方法では、焼成時または実機使用時に酸化チタンの結晶子径が増大する現象(表面積が減少する現象で、以下シンタリングと略す)があり、その結果、脱硝率が低下するという問題点があった。

kind or more add vanadium oxide , tungstate , molybdenum oxide or other active component are used.

As manufacturing method of this catalyst , after kneading titanium dioxide and active component , in paste method which it dries and calcines is adopted to be manyrelatively.

this occasion, from highly active catalyst is acquired by dispersing active component to uniform in said carrier .

Because of that, in case of for example vanadium pentoxide , dispersivity was improved the vanadate by mixing with titania slurry which after melting, includes sulfate group in oxalic acid .

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention]

But, with above-mentioned method , one time, necessity to make slurry or paste which adds water causes carrier , in orderto add, in aqueous solution in addition active component active component starting material is easy to become expensive ones, Furthermore to bear in uniform , certain extent lengthy churning (When of slurry) or kneading the problem such as thing where it becomes necessary (When of paste), was included.

In addition, tungsten oxide layer is formed in for example carrier surface and with conventional method towwhich also multilayer film conversion of active component that uses liquid phase vanadium oxide layer is provided in surface , it was actualization difficult.

[0005]

On one hand, when molybdenum oxide is designated as active component , method thatis devised, vapor deposition is made titanium dioxide powder which heats in molybdenum oxide vapor (Japan Examined Patent Publication Sho 57-7110disclosure).

this method is effective vis-a-vis molybdenum oxide , but vis-a-vis vanadium oxide and tungsten oxide because vapor pressure of these oxide it is low it is not a practical .

Concerning multilayer film conversion of active component , because effect is littlevis-a-vis active component other than molybdenum oxide , those which it cannot cope.

[0006]

Furthermore with above-mentioned method , when calcining or timeof actual machine use there is a phenomenon (With phenomenon which surface area decreases, following sintering youabbreviate.) which crystallite diameter of titanium dioxide increases, there was a problem that as a

このシンタリング現象はバナジウム酸化物等の活性成分を担持した場合により一層顕著となる現象である。

高脱硝活性を達成するには、できるだけこのシンタリング現象を防止する必要がある。

シンタリングを低減する方法としては、酸化チタン粒子同士の接触を防止するのが好適で、例えば、ケイ酸エチルを酸化チタンにあらかじめ添加・乾燥したのち、活性成分を添加し混練・乾燥・焼成する方法がある。

この方法は酸化チタンの表面に微細なシリカを析出させ、酸化チタン粒子の焼結を防止する方法である。

しかし、この方法で得られた粒子にバナジウム酸化物のような活性成分を担持しようとしても、酸化チタン単独の場合に比べて、担持しにくく、結果として高脱硝活性が得られないという問題があった。

[0007]

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、高い脱硝活性を有し、シンタリングによる活性低下を抑制することができる脱硝触媒の製造方法を提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため本願で特許請求する発明は以下のとおりである。

(1) 窒素酸化物と還元剤として注入されたアンモニアとを含有する排ガス中の窒素酸化物を接触還元する脱硝触媒の製造方法において、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる活性成分を高温水蒸気と反応させ、蒸気圧の高い化合物を形成させ、生成した該化合物を化合物が形成された場所と連続した空間内に存在する加熱したシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ニオブアおよびゼオライトの一種以上からなる担体と接触させることにより、担体表面に活性成分酸化物の薄膜を形成することを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

(2) 窒素酸化物と還元剤として注入されたアンモニアとを含有する排ガス中の窒素酸化物を接触還元する脱硝触媒の製造方法において、(1) モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)

result, NOx removal efficiency decreases.

this sintering phenomenon when vanadium oxide or other active component is borne, is phenomenon which becomes the further remarkable.

High denitrifying activity is achieved, as much as possible it is necessary to prevent this sintering phenomenon .

Being ideal to prevent contact of titanium dioxide particle as method which decreases sintering , there is a method which for example ethyl silicate after in the titanium dioxide beforehand adding & drying, adds active component and kneading * it dries & calcines.

this method precipitating microscopic silica to surface of titanium dioxide , is the method which prevents sintering titanium dioxide particle .

But, bearing active component like vanadium oxide in particle which is acquired with this method as way, in case of titanium dioxide alone comparing, bearing, it is difficult, there was a problem that high denitrifying activity is not acquired as result.

[0007]

It is to offer manufacturing method of nitrate removing catalyst where objective of this invention solves problem of above-mentioned Prior Art , possesses high denitrifying activity , can control activity decrease with sintering .

[0008]

[Means to Solve the Problems]

In order to achieve above-mentioned objective , invention which the Patent Claim is done as follows is with this application .

molybdenum (Mo), tungsten (W), active component which consists of oxide of one kind or more which is chosen from vanadium (V) reacting with hot water vapor in manufacturing method of nitrate removing catalyst which catalytic reduction does nitrogen oxide in exhaust gas which contains ammonia which as (1) nitrogen oxide and reducing agent was filled, forming compound where vapor pressure is high, manufacturing method . of nitrate removing catalyst which designates that thin film of active component oxide is formed in carrier surface said compound which it forms site where compound was formed and by contacting with carrier which consists of the one kind or more of silica , alumina , titania , zirconia , niobia and zeolite which it exists inside space which is continued are heated, as feature

(1) molybdenum (Mo), tungsten (W), active component which consists of oxide of one kind or more which is chosen from vanadium (V) and carrier which consists of one kind or more of silica , alumina , titania , zirconia , niobia and zeolite

から選ばれた一種以上の酸化物からなる活性成分とシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ニオブアおよびゼオライトの一種以上からなる担体とを接触させ、(2) 該担体と該活性成分を高温水蒸気に曝すことを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

(3) 窒素酸化物と還元剤として注入されたアンモニアとを含有する排ガス中の窒素酸化物を接触還元する脱硝触媒の製造方法において、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる活性成分を高温水蒸気と反応させ、蒸気圧の高い化合物を形成させる第 1 の工程と、生成した該化合物を化合物が形成された場所と連続した空間内に存在する加熱したシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ニオブアおよびゼオライトの一種以上からなる担体と接触させることにより、担体表面に活性成分酸化物の薄膜を形成する第 2 の工程とよりなる過程を複数回繰返すことを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

(4) 窒素酸化物と還元剤として注入されたアンモニアとを含有する排ガス中の窒素酸化物を接触還元する脱硝触媒の製造方法において、(1) モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる活性成分と、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ニオブアおよびゼオライトの一種以上からなる担体とを接触させる第 1 の工程と、(2) 該担体と該活性成分を高温水蒸気に曝す第 2 の工程とよりなる過程を複数回繰返すことを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

(5) 上記(3)記載の発明において、水蒸気中で反応する活性成分を処理する度に任意の組成とすることにより、任意の順序で任意の組成の多層膜を形成することを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

(6) 上記(4)記載の発明において、水蒸気中で担体に接触させる活性成分を処理する度に任意の組成とすることにより、任意の順序で任意の組成の多層膜を形成することを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

(7) 窒素酸化物と還元剤として注入されたアンモニアとを含有する排ガス中の窒素酸化物を接触還元する脱硝触媒の製造方法において、あらか

contacting in the manufacturing method of nitrate removing catalyst which catalytic reduction does nitrogen oxide in exhaust gas which contains ammonia which as (2) nitrogen oxide and reducing agent was filled, manufacturing method . of nitrate removing catalyst which exposes (2) said carrier and said active component to the hot water vapor and designates thing as feature

molybdenum (Mo), tungsten (W), active component which consists of oxide of one kind or more which is chosen from vanadium (V) reacting with hot water vapor in manufacturing method of nitrate removing catalyst which catalytic reduction does nitrogen oxide in exhaust gas which contains ammonia which as (3) nitrogen oxide and reducing agent was filled, first step. which forms compound where vapor pressure is high said compound which is formed site where compound was formed and it exists inside space which is continued in contacting with carrier which consists of one kind or more of silica , alumina , titania , zirconia , niobia and zeolite which are heated depending, manufacturing method . of nitrate removing catalyst which designates that process which consists of second step which forms thin film of active component oxide in carrier surface is repeated multiple times as feature

In manufacturing method of nitrate removing catalyst which catalytic reduction does nitrogen oxide in exhaust gas which contains ammonia which as (4) nitrogen oxide and reducing agent was filled, (1) molybdenum (Mo), tungsten (W), active component which consists of the oxide of one kind or more which is chosen from vanadium (V) and, manufacturing method . of nitrate removing catalyst which designates that process which carrier which consists of one kind or more of silica , alumina , titania , zirconia , niobia and zeolite exposes the first step. (2) said carrier and said active component which contact to hot water vapor and consists of second step is repeated multiple times as feature

manufacturing method . of nitrate removing catalyst which designates that multilayer film of composition of option is formed with order of option by making composition of option in degree which treats active component which reacts in the water vapor at time of inventing which is stated in (5) above-mentioned (3), as feature

manufacturing method . of nitrate removing catalyst which designates that multilayer film of composition of option is formed with order of option by making composition of option in degree which treats active component which contacts the carrier in water vapor at time of inventing which is stated in (6) above-mentioned (4), as feature

Precipitating silica beforehand to titanium dioxide surface in manufacturing method of the nitrate removing catalyst which catalytic reduction does nitrogen oxide in exhaust gas which

じめ酸化チタン表面にシリカを析出させて担体を形成し、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる活性成分を高温水蒸気と反応させ、蒸気圧の高い化合物を形成させ、生成した該化合物を化合物が形成された場所と連続した空間内に配置され加熱された前記担体と接触させることにより、担体表面に活性成分層を担持させることを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

(8)窒素酸化物と還元剤として注入されたアンモニアとを含有する排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための脱硝触媒を製造する方法において、あらかじめ、酸化チタン粉末または酸化チタンを含むスラリーとシリコン化合物を含む溶液またはガスとを接触させ、酸化チタン表面にシリカを析出させ、次いで、水蒸気の存在下で該析出体とバナジウム、タングステンもしくはモリブデンの酸化物、または熱処理によってこれらの酸化物を生成する化合物の一種以上と接触させることを特徴とする脱硝触媒の製造方法。

【0009】

【作用】

化学輸送法の文献によれば、水蒸気と温度勾配により五酸化バナジウム、三酸化タングステンおよび酸化モリブデンは輸送される(M. Wenzel and R. Gruehn: Z. anorg. allg. Chem. 568 (1989) 95-105 ,O. Glemser and R. v. Haeseler: Z. anorg. allg. Chem. 316 (1962) 168)ことが知られている。

しかし、これらは、本特許とは異なり、該活性成分とは異なる物質からなる該触媒担体上へ輸送させたものではないため、発明者は、水蒸気中で触媒担体成分上に活性成分が移動するかどうか実験を行なったところ、いずれの場合も大気中よりも極めて輸送量が増加することを発見した。

その際、担体物質による活性成分付着量の差が存在することから、この場合、単純な化学輸送ではなく、図7に示した次のような反応の連続によるものと考えられる。

Step 1: 水蒸気の存在する条件下では、活性成分酸化物と水蒸気とが反応して蒸気圧の高い化合物を形成し、平衡蒸気圧になるまで蒸発す

contains the ammonia which as (7) nitrogen oxide and reducing agent was filled, to form the carrier , molybdenum (Mo), tungsten (W), active component which consists of the oxide of one kind or more which is chosen from vanadium (V) reacting with the hot water vapor , Forming compound where vapor pressure is high, manufacturing method . of nitrate removing catalyst which designates that active component layer is borne in carrier surface by contacting with aforementioned carrier which site where compound was formed is arranged said compound which it forms inside space which is continued is heated, as feature

Regarding to method which produces nitrate removing catalyst in order catalytic reduction to do nitrogen oxide in exhaust gas which contains ammonia which was filled as (8) nitrogen oxide and reducing agent , beforehand, slurry and includes the silicon compound solution or gas which include titanium dioxide powder or titanium dioxide contacting, precipitating silica to titanium dioxide surface , next, manufacturing method . of nitrate removing catalyst which designates that it contacts with the one kind or more of compound which under existing of water vapor forms these oxide with oxide , or thermal processing of said precipitation body and the vanadium , tungsten or molybdenum as feature

【0009】

[Working Principle]

As for vanadium pentoxide , tungsten trioxide and molybdenum oxide (M. Wenzel and R. Gruehn: Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie (0044 - 2313, ZAACAB) 568 (1989) 95 - 105, O. Glemser and R. v. Haeseler: Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie (0044 - 2313, ZAACAB) 316 (1962) 168) thing which is transported is informed according to literature of chemistry transport method, by the water vapor and temperature gradient .

But, whether or not as for these, because said active component it is not something which to on said catalyst support which consists of different substance is transported unlike this patent , active component moves in water vapor , on catalyst support component in water vapor , when experiment was done, in each case fact that the quite amount of transport increases in comparison with in atmosphere was discovered.

At that occasion, from fact that difference of active component deposited amount exists with carrier substance , in case of this , it is not a simple chemistry transport, it is thought thing with continuation of next kind of reaction which is shown in Figure 7 .

Until under condition where step 1: water vapor exists, active component oxide and water vapor reacting, it forms compound where vapor pressure is high, becomes the

る。

Step 2: 該化合物は水蒸気を含む気相中に拡散する。

Step 3: 該化合物は一定の確率で担体表面と接触し、いわゆる CVD(Chemical Vapor Deposition:化学蒸着)反応により、一部の化合物は担体表面で分解して活性成分の酸化物として析出する。

【0010】

このため、水蒸気濃度、蒸気温度、担体表面温度および担体組成に依存して活性成分の輸送量は変化する。

これらの反応はおおよそ、酸化バナジウムは 300 deg C から 600 deg C、酸化モリブデンは 200 deg C から 550 deg C、また酸化タングステンは 350 deg C から 900 deg C の範囲が相転移・蒸気圧を考慮すると操作し易い。

また、水蒸気濃度も余り低いと効果が少ないので、10%以上であるのが望ましい。

さらに、不活性雰囲気中で処理を行なっても良いが、大気中で行なう方が、コスト面、操作面のいずれの点でも通常有利である。

【0011】

また、基本的に担体表面に析出する機構が CVD 反応であるため、任意の化合物のみを析出することが可能であり、担体表面の活性成分多層膜化が可能になる。

シリコンを含む化合物、例えばケイ酸エチルを酸化チタンに添加し乾燥すると、微細なシリカ (SiO_2) が酸化チタン粒子の間に析出する。

その結果、各酸化チタン粒子はシリカを介して接触するようになり、高温に加熱された場合のシンタリングを防止する。

シリコンを含む化合物としては、沸点が低く低温で処理のできる化合物が好適で、上記ケイ酸エチル以外にケイ酸メチルやフッ化ケイ素酸 (H_2SiF_4) を用いることが好ましい。

添加量としては、添加量があまり少ないとシンタリング防止効果が不十分であり、添加量があまり多いと活性物質の移動量が少なくなるので、酸化チタンとの重量比で 5~20% とするのが好適で

equilibrium vapor pressure it evaporates.

scattering it designates step 2: said compound as in gas phase which includes the water vapor .

Disassembling with carrier surface , precipitates compound of part step 3: said compound contacts with carrier surface with fixed probability , due to so-called CVD (Chemical Vapor deposition :chemical vapor deposition) reaction, as oxide of active component .

[0010]

Because of this , depending on water vapor concentration , vapor temperature , carrier surface temperature and carrier composition , amount of transport of active component changes.

As for these reactions approximately, as for vanadium oxide from 300 deg C as for 600 deg C, molybdenum oxide when range of 900 deg C considers phase transition *vapor pressure from 350 deg C, it is easy to operate 550 deg C, and tungsten oxide from 200 deg C.

In addition, when also water vapor concentration is low excessively, because effect is little, it is desirable to be 10% or more .

Furthermore, it is good treating with inert atmosphere , but one which is done in atmosphere , is usually profitable in any point of cost aspect , work surface .

[0011]

In addition, because mechanism which to basic is precipitated to carrier surface is CVD reaction , being possible to precipitate only compound of option , active component multilayer film conversion of carrier surface becomes possible.

When it adds compound , for example ethyl silicate which includes silicon to titanium dioxide and dries, microscopic silica (SiO_2) precipitates between titanium dioxide particle .

As a result, each titanium dioxide particle contacts through silica , it prevents sintering when it is heated to high temperature .

boiling point is low and as compound which includes silicon , compound which can do treatment with low temperature being ideal, it is desirable to use methyl silicate and silicon fluoride acid (H_2SiF_4) other than above-mentioned ethyl silicate .

As addition quantity , when addition quantity is little excessively, synthetic preventing effect being insufficient , when addition quantity is many excessively, because amount of movement of active substance decreases, 5 - 20% it is ideal

ある。

一方、発明者らは酸化チタンやシリカと活性成分であるバナジウム、タングステン、モリブデンの反応性を種々検討した結果、酸化チタンおよびシリコンへの活性成分の移動量が大気中に比べて、水蒸気中では極めて増加することを発見した。

これは、水蒸気の存在する条件下では、活性成分と水蒸気とが反応して蒸気圧の高い化合物を形成し、水蒸気を含む気相中に拡散し、担体表面と接触し、いわゆる CVD(Chemical Vapor Deposition: 化学蒸着)反応により、一部の化合物は表面で分解して活性成分の酸化物として析出するためと考えられる。

【0012】

図 13 はケイ酸エチルを添加した酸化チタンと五酸化バナジウムを接触させ、550 deg Cで2時間処理した後の、酸化チタン表面の光電子分光分析(XPS)結果である。

図において横軸は結合エネルギーで縦軸は強度である。

図 13 の(a)は雰囲気が大気の場合で(b)は雰囲気が水蒸気の場合である。

本結果によると、大気中ではバナジウムに相当するピーク(V2p)が非常に弱いのにに対して、水蒸気中では表面にバナジウムに相当するピーク(V2p)が強く認められた。

こうした活性成分の移動に対する水蒸気の効果はバナジウム以外にタングステンやモリブデンにおいても認められた。

【0013】

水蒸気濃度、蒸気温度、担体表面温度に依存して活性成分の輸送量は変化するため、反応槽の温度、時間および水蒸気濃度を制御することにより、目的に応じた活性成分の濃度調整を行なうことができる。

また、活性成分の種類を順次変えることにより、担体表面で活性成分の多層膜化も可能になる。

【0014】

【実施例】

本願発明には、触媒担体に触媒活性成分を水蒸気の存在する雰囲気下において担持する触媒の製造方法と、上記方法で製造された触媒

with weight ratio of titanium dioxide to do.

On one hand, inventors amount of movement of active component to result, titanium dioxide and silicon which various examined reactivity of vanadium , tungsten , molybdenum which is a titanium dioxide and a silica and a active component in water vapor discovered fact that quite it increases in comparison with in atmosphere .

This, under condition where water vapor exists, active component and water vapor reacting, forms compound where vapor pressure is high, scattering makes in gas phase which includes water vapor contacts with carrier surface , compound of part disassembling with surface , is thought for sake of it precipitates as oxide of active component by so-called CVD (Chemical Vapor deposition : chemical vapor deposition) reaction.

【0012】

Figure 13 after contacting, 2 hours treating titanium dioxide and vanadium pentoxide which add ethyl silicate with 550 deg C, is photoelectron spectroscopy (XPS) result of titanium dioxide surface .

As for abscissa as for vertical axis it is a strength with bond energy in the figure.

As for (a) of Figure 13 (b) when atmosphere is water vapor , is with when atmosphere is atmosphere .

In water vapor it could recognize peak (V2p) which is suitable to the vanadium in surface strongly, in atmosphere vis-a-vis peak (V2p) which is suitable to vanadium being weak in unusual with this result.

Effect of water vapor for movement of such active component was recognized other than vanadium regarding tungsten or molybdenum .

【0013】

Depending on water vapor concentration , vapor temperature , carrier surface temperature , in order to change, to do concentration adjustment of the active component which responds to objective with temperature , time of reactor and controlling water vapor concentration , it is possible amount of transport of active component .

In addition, with carrier surface also multilayer film conversion of active component becomes possible by sequential changing types of active component .

【0014】

[Working Example (s)]

manufacturing method of catalyst which is borne catalytically active component in under atmosphere where water vapor exists in catalyst support and catalyst which is produced with

が焼成時または使用時においてシンタリングを生じて触媒活性が低下するのを防止するための触媒の製造方法が含まれている。

したがって、まず基本となる前者についての実施例を述べ、次いで後者についての実施例を説明する。

【0015】

本発明の脱硝触媒担持法は、化石燃料を燃焼させる際に発生する NO、NO₂ 等の窒素酸化物に対して、NH₃ を還元剤として、N₂ および H₂O に分解する作用を有するモリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる活性成分をシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ニオブアおよびゼオライトの一種以上からなる担体上に担持する方法に関するものである。

【0016】

本発明はいずれの場合においても担体および活性成分の存在する雰囲気は、水蒸気が含まれている。

水蒸気濃度が高い方が活性成分の輸送は促進されるが、水蒸気濃度が低い場合は、処理時間を長くすることにより同等の効果が得られる。

一般的に妥当な処理時間(最大1日程度)を得るためには水蒸気濃度は10%以上であることが望ましい。

【0017】

また、雰囲気温度は高い方が輸送速度が大きくなるのであるが、担体のシンタリング(焼結)現象が発生し、比表面積が低下する場合もあるので、通常、350 deg C 以上 550 deg C 以下が好ましい。

さらに、請求項1記載の発明の場合、担体の温度と活性成分の温度が同等である必要はなく、三酸化タングステンのように比較的輸送速度が小さい化合物を担持する場合は、活性成分のみを 600 deg C 以上に加熱しても良い。

【0018】

また、活性成分が酸化モリブデンの場合、もともと他の活性成分に比べ蒸気圧が高いため、大気中と水蒸気中の効果の差は少ないが、水蒸気中であれば 350 deg C 以下でも十分移動する

above-mentioned method causing sintering in when calcining, or when using manufacturing method of catalyst in order to prevent fact that catalytic activity decreases is included in invention of this application .

Therefore, concerning former which first becomes basis you express Working Example , you explain Working Example next concerning the latter .

[0015]

As for nitrate removing catalyst bearing method of this invention , molybdenum which possesses action which is disassembled in N₂ and H₂O fossil fuel vis-a-vis NO, NO₂ or other nitrogen oxide which occurs occasion where it burns, with NH₃ as reducing agent , (Mo), tungsten (W), active component which consists of oxide of one kind or more which is chosen from vanadium (V) it is something regarding method which is borne on carrier which consists of one kind or more of silica , alumina , titania , zirconia , niobia and zeolite .

[0016]

As for this invention which as for atmosphere where carrier and active component exist in, water vapor is included.

One where water vapor concentration is high is promoted as for transport of the active component , but when water vapor concentration is low, equal effect is acquired by making treatment time long.

In order generally to obtain proper treatment time (maximum 1 day extent), as for water vapor concentration it is desirable to be 10% or more .

[0017]

In addition, atmospheric temperature higher one transport rate becomes large, but sintering (Sintering) phenomenon of carrier to occur, when specific surface area decreases, because it is, usually, 350 deg C or greater 550 deg C or less is desirable.

Furthermore, in case of invention which is stated in Claim 1, it is not necessary for temperature of carrier and temperature of active component to be equal, like tungsten trioxide when compound where transport rate is small relatively is borne, it is good heating only active component to 600 deg C or greater .

[0018]

In addition, when active component is molybdenum oxide , because vapor pressure is high in comparison with other active component originally, difference of effect in atmosphere and in water vapor is less. If it is in water vapor , because fully it

ので、200 deg C から 350 deg C 程度の温度での焼成により、担体のシンタリングを防止した低温活性が高い触媒を得るには適している。

なお、本実施例では担体の形状はペレット状であるが、これは、触媒活性を容易に比較できるためであり、担体の形状は粉体のままでも良いし、特定の形状(板状、ハニカム状)に成形していても良い。

【0019】

図 1 は、本願発明に基づいて作成した触媒表面の模式図である。

活性成分 1 は担体 2 表面に薄い層状に担持されている。

ただし、緻密な膜ではなく、数 nm の活性成分粒子が積層したような状態になっている。

活性成分と担体成分の粉末同士を混合して成形後、水蒸気中で焼成した場合も活性成分は触媒表面に分散する。

しかし、粉末同士の混合による場合、混合する活性成分量が多すぎると活性成分粉末が残留する場合もあり得る。

実施例 1 図 2 に示すボックス型電気炉 3 内部にるつぼ 4 を置き、エアポンプ 5 と蒸発器 6 で発生させた 10% 水蒸気を供給する。

この際、定量ポンプ 7 で蒸発器 6 に水を供給することにより供給ガス 8 の絶対湿度が 10% になるように制御した。

結露しないように電気炉を加熱した状態で、内部の湿度が一定になった後、るつぼ 4 上に活性成分として酸化バナジウム(5g)粉末 9 を入れ、多孔板 10 を設置し、活性成分と接触しないように、高比表面積チタニアペレット(比表面積約 $120\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\phi 10 \times 5$) 11 を多孔板より吊り下げた。

その状態で内部温度 550 deg C で 2 時間処理を行なった。

【0021】

実施例 6

実施例 1

と同じ装置を用い、酸化モリブデン(5g)を活性成分とした以外は全く同じ条件で試験を行なった。

moves with as much as 350 deg C or less, with temperature of 350 deg C extent to obtain catalyst where low temperature activity which prevents sintering of carrier with calcining, is high from 200 deg C, it is suitable.

Furthermore, with this working example as for shape of carrier it is a pellet, but as for this, being because catalytic activity can be compared easily, as for shape of carrier it is good to good and specific shape (platelet, honeycomb) forming even with while it is a powder.

[0019]

Figure 1 is schematic diagram of catalyst surface which was drawn up on basis of invention of this application.

active component 1 in carrier 2 surface is borne in thin layer.

However, is not a dense film, it has become kind of state which the active component particle of several nm laminates.

Mixing powder of active component and carrier component, after forming and in the water vapor when it calcines, it disperses active component to catalyst surface.

But, when amount of active ingredient which with mixture of powder when, is mixed is many when active component powder remains, it is possible.

crucible 4 is put in box type electric furnace 3 inside which is shown in Working Example 1 Figure 2, 10% water vapor which occurs with air pump 5 and evaporator 6 is supplied.

this occasion, in order for absolute humidity of supplied gas 8 to become 10%, by supplying water to evaporator 6 with metering pump 7 it controlled.

In order dew condensation not to do, with state which heats electric furnace, after humidity of inside had become fixed, vanadium oxide (5 g) powder 9 was inserted on crucible 4 as active component, multihole plate 10 was installed, in order not to contact with active component, high specific surface area titania pellet (specific surface area approximately $120\text{m}^2/\text{g}$, $\phi 10 \times 5$) 11 was hung from the multihole plate.

With state 2 hours treatments were done with inside temperature 550 deg C.

[0021]

Working Example 6

Working Example 1

With making use of same equipment, other than designating molybdenum oxide (5 g) as active component, it tested with completely same condition.

実施例 7

Working Example 7

実施例 1

Working Example 1

と同じ装置を用い、酸化モリブデン+酸化バナジウム(V/Mo=1.5g)を活性成分とした以外は全く同じ条件で試験を行なった。

With making use of same equipment , other than designating molybdenum oxide +vanadium oxide (V/Mo=1.5g)as active component , it tested with completely same condition .

実施例 8

Working Example 8

実施例 1

Working Example 1

と同じ装置を用い、酸化タングステン+酸化バナジウム(V/W=1.5g)を活性成分とした以外は全く同じ条件で試験を行なった。

With making use of same equipment , other than designating tungsten oxide +vanadium oxide (V/W=1.5g)as active component , it tested with completely same condition .

実施例 9

Working Example 9

担体として、高比表面積シリカペレット(比表面積約 150m²/g、φ 10 × 5')を用いた以外は実施例 1 と全く同じ条件で試験を行なった。

As carrier , other than using high specific surface area silica pellet (specific surface area approximately 150 m²/g, ;ph 10 X 5^t), it tested with thecompletely same condition as Working Example 1.

実施例 10

Working Example 10

担体として、高比表面積アルミナペレット(比表面積約 120m²/g、φ 10 × 5')を用いた以外は実施例 1 と全く同じ条件で試験を行なった。

As carrier , other than using high specific surface area alumina pellet (specific surface area approximately 120 m²/g, ;ph 10 X 5^t), it tested with thecompletely same condition as Working Example 1.

【0022】

[0022]

実施例 11

Working Example 11

担体として、高比表面積ジルコニアペレット(比表面積約 100m²/g、φ 10 × 5')を用いた以外は実施例 1 と全く同じ条件で試験を行なった。

As carrier , other than using high specific surface area zirconia pellet (specific surface area approximately 100 m²/g, ;ph 10 X 5^t), it tested with thecompletely same condition as Working Example 1.

実施例 12

Working Example 12

担体として、高比表面積ニオブペレット(比表面積約 120m²/g、φ 10 × 5')を用いた以外は実施例 1 と全く同じ条件で試験を行なった。

As carrier , other than using high specific surface area niobia pellet (specific surface area approximately 120 m²/g, ;ph 10 X 5^t), it tested with thecompletely same condition as Working Example 1.

実施例 13

Working Example 13

担体として、高比表面積水素置換型モルデナイトペレット(比表面積約 150m²/g、φ 10 × 5')を用いた以外は実施例 1 と全く同じ条件で試験を行なった。

As carrier , other than using high specific surface area hydrogen substitution type mordenite (DANA 77.1.6.1) pellet (specific surface area approximately 150 m²/g, ;ph 10 X 5^t), ittested with completely same condition as Working Example 1.

実施例 14

Working Example 14

加熱時間を 72 時間とした以外は実施例 2 と全く同じ条件で試験を行なった。

Other than designating heating time as 72 hours, it tested with thecompletely same condition as Working Example 2 .

実施例 15

Working Example 15

加熱時間を 10 分とした以外は実施例 3 と全く同

Other than designating heating time as 10 min , it tested with

じ条件で試験を行なった。

【0023】

実施例 16

図 3 に示すボックス型電気炉 3 内部にエアポンプ 5 と蒸発器 6 で発生させた 10% 水蒸気を供給する。

この際、定量ポンプ 7 で水を蒸発器 6 に供給することにより供給ガス 8 の絶対湿度が 10% になるように制御した。

結露しないように電気炉を加熱した状態で、内部の湿度が一定になった後、るつぼ 2 内部に高比表面積チタニアペレット(比表面積約 $120\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\phi 10 \times 5$) 11 が埋まるように酸化バナジウム粉末 9 を入れた(以下、粉末中に埋める該処理を包埋処理という)。

その状態で内部温度 550 deg C で 2 時間処理を行なった。

実施例 17

実施例 5

と同じ処理を行なった後、さらに、該ペレットを酸化タングステンに替え酸化バナジウム(5g)粉末入りのるつぼに同様に吊るし、その状態で内部温度 550 deg C で 2 時間水蒸気処理を行なった。

実施例 18

活性成分として酸化タングステンをういた以外は実施例 16 と同じ条件で処理を行なった後、さらに、該ペレットを酸化バナジウムで包埋処理した後、内部温度 550 deg C で 2 時間水蒸気処理を行なった。

実施例 19

高比表面積チタニア粉末(比表面積約 $120\text{m}^2/\text{g}$) と酸化バナジウム粉末を $\text{V/Ti}=1/9$ の割合で 2 時間乾式混合した後、 $\phi 10 \times 5$ のペレットに加圧成形し、実施例 1 と同じ温度・水蒸気濃度の電気炉で、 550 deg C 2 時間水蒸気処理を行なった。

【0024】

比較例 1

10% 水蒸気の代わりに大気を送った以外は実施例 1 と同じ条件で処理を行なった。

比較例 2

the completely same condition as Working Example 3.

[0023]

Working Example 16

10% water vapor which in box type electric furnace 3 inside which is shown in Figure 3 occurs with air pump 5 and evaporator 6 is supplied.

this occasion, in order for absolute humidity of supplied gas 8 to become 10%, by supplying water to evaporator 6 with metering pump 7 it controlled.

In order dew condensation not to do, in order with state which heats the electric furnace, after humidity of inside becomes fixed, high specific surface area titania pellet (specific surface area approximately $120\text{ m}^2/\text{g}$, $\phi 10 \times 5$) for 11 to be buried in crucible 2 inside vanadium oxide powder 9 was inserted, (said treatment which buries below and in powder embed treatment you call).

With state 2 hours treatments were done with inside temperature 550 deg C .

Working Example 17

Working Example 5

With after treating similarly, furthermore, it changes said pellet into tungsten oxide and hangs in same way to crucible of vanadium oxide (5 g) powder entering and, with state 2 hours steam treatment were done with inside temperature 550 deg C .

Working Example 18

Other than using tungsten oxide as active component, as Working Example 16 after treating with same condition, furthermore, said pellet embed after treating with vanadium oxide, 2 hours steam treatment were done with inside temperature 550 deg C .

Working Example 19

high specific surface area titania powder (specific surface area approximately $120\text{ m}^2/\text{g}$) with vanadium oxide powder at ratio of $\text{V/Ti}=1/9$ 2 hours dry mixing after doing, press molding was designated as pellet of the $\phi 10 \times 5$, with the electric furnace of same temperature *water vapor concentration as Working Example 1, 550 deg C 2 hours steam treatment were done.

[0024]

Comparative Example 1

Other than sending atmosphere in place of 10% water vapor, it treated with same condition as Working Example 1.

Comparative Example 2

10%水蒸気の代わりに大気を送った以外は実施例 5 と同じ条件で処理を行なった。

比較例 3

10%水蒸気の代わりに大気を送った以外は実施例 6 と同じ条件で処理を行なった。

比較例 4

10%水蒸気の代わりに大気を送った以外は実施例 7 と同じ条件で処理を行なった。

比較例 5

10%水蒸気の代わりに大気を送った以外は実施例 8 と同じ条件で処理を行なった。

【0025】

比較例 6

10%水蒸気の代わりに大気を送った以外は実施例 9 と同じ条件で処理を行なった。

比較例 7

10%水蒸気の代わりに大気を送った以外は実施例 10 と同じ条件で処理を行なった。

比較例 8

10%水蒸気の代わりに大気を送った以外は実施例 11 と同じ条件で処理を行なった。

比較例 9

10%水蒸気の代わりに大気を送った以外は実施例 12 と同じ条件で処理を行なった。

比較例 10

10%水蒸気の代わりに大気を送った以外は実施例 13 と同じ条件で処理を行なった。

【0026】

比較例 11

10%水蒸気の代わりに大気を送った以外は実施例 16 と同じ条件で処理を行なった。

比較例 12

10%水蒸気の代わりに大気を送った以外は実施例 17 と同じ条件で処理を行なった。

比較例 13

10%水蒸気の代わりに大気を送った以外は実施例 18 と同じ条件で処理を行なった。

比較例 14

10%水蒸気の代わりに大気を送った以外は実

Other than sending atmosphere in place of 10% water vapor , it treated with same condition as Working Example 5.

Comparative Example 3

Other than sending atmosphere in place of 10% water vapor , it treated with same condition as Working Example 6.

Comparative Example 4

Other than sending atmosphere in place of 10% water vapor , it treated with same condition as Working Example 7.

Comparative Example 5

Other than sending atmosphere in place of 10% water vapor , it treated with same condition as Working Example 8.

[0025]

Comparative Example 6

Other than sending atmosphere in place of 10% water vapor , it treated with same condition as Working Example 9.

Comparative Example 7

Other than sending atmosphere in place of 10% water vapor , it treated with same condition as Working Example 10.

Comparative Example 8

Other than sending atmosphere in place of 10% water vapor , it treated with same condition as Working Example 11.

Comparative Example 9

Other than sending atmosphere in place of 10% water vapor , it treated with same condition as Working Example 12.

Comparative Example 10

Other than sending atmosphere in place of 10% water vapor , it treated with same condition as Working Example 13.

[0026]

Comparative Example 11

Other than sending atmosphere in place of 10% water vapor , it treated with same condition as Working Example 16.

Comparative Example 12

Other than sending atmosphere in place of 10% water vapor , it treated with same condition as Working Example 17.

Comparative Example 13

Other than sending atmosphere in place of 10% water vapor , it treated with same condition as Working Example 18.

Comparative Example 14

Other than sending atmosphere in place of 10% water vapor ,

施例 19 と同じ条件で処理を行なった。

【0027】

図 4 に実施例とそれに対応した比較例の相対的な活性の変化を示す。

いずれも水蒸気を供給していない比較例を基準とした場合の脱硝率の相対値変化である。

測定は、模擬燃焼排ガスで実験を行なった。

該ガスの組成は SO_2 :500 ppm、 NO_x 濃度:200 ppm、 O_2 濃度:3.0%で残りは窒素ガスであった。

脱硝実験は温度 350 deg C、ガス流速 17m/h の条件下で行ない、触媒入口の NH_3/NO_x 比は 1 で実施した。

いずれについても水蒸気処理により顕著な活性の向上が見られる。

特に、酸化モリブデン系よりも、酸化バナジウムおよび酸化タングステンを活性成分とする系の方が改善の効果は大きい。

また、実施例 2、3、14 および 15 より、焼成温度が低い場合は長時間、高い場合は短時間焼成することにより、低温焼成の場合は活性成分移動量を改善し、高温焼成の場合は、担体のシンタリングを防止することによって、より活性が向上している。

また、実施例 17 および 18 の多層化活性成分も水蒸気処理の有無で活性が大きく変化しており、また図 5 に示すように、XPS 分析により水蒸気処理の場合は活性成分が多層膜化していることも確認した。

【0028】

本発明により水蒸気中での加熱処理を用いれば、活性成分は接触、非接触を問わず担体上へ移動し、高活性触媒を製造することが可能になる。

次に、本発明のもう一つの目的は、前述した従来技術の欠点に鑑み、簡単な工程で製造され、耐シンタリング性に優れ、しかも高脱硝活性を有する脱硝触媒の製造方法を提供することにある。

it treated with same condition as Working Example 19.

[0027]

Working Example change of relative activity of Comparative Example which corresponds to that is shown in Figure 4 .

It is a relative value change of NO_x removal efficiency when Comparative Example which none supplies water vapor is designated as standard .

Measurement did experiment with simulation combustion exhaust gas .

As for composition of said gas as for remainder it was a nitrogen gas from the SO_2 :500 ppm , NO_x concentration :200 ppm , O_2 concentration :3.0%.

It did denitration experiment under condition of temperature 350 deg C, gas flow rate 17m/h , executed NH_3/NO_x ratio of catalyst inlet at 1.

Concerning whichever improvement of marked activity is seen by steam treatment .

Especially, system which designates vanadium oxide and tungsten oxide as the active component in comparison with molybdenum oxide system, as for effect of improvement is larger.

In addition, when than Working Example 2 , 3, 14 and 15, sintering temperature it is lower, when lengthy , it is high, when it is a low temperature sintering short time by calcining, the active component amount of movement is improved, when it is a high temperature firing , by fact that sintering of carrier is prevented, from activity has improved.

In addition, multilayering active component of Working Examples 17 and 18 and activity had largely changed with presence or absence of steam treatment , in addition as shown in Figure 5 , when it is a steam treatment with XPS analysis , active component verified to multilayer film that it has converted.

[0028]

If heat treatment in water vapor is used with this invention , it moves active component to on carrier regardless of contact and noncontact , it becomes possible to produce highly active catalyst .

It is to offer manufacturing method of nitrate removing catalyst where next, you consider the objective of another of this invention , to deficiency of Prior Art which is mentioned earlier, are produced with simple step , is superior in resistance sintering characteristic, furthermore possesses high denitrifying activity .

[0029]

本目的は、シリコンを含む化合物と酸化チタンを混合後乾燥し、酸化チタンの表面にシリカを析出させ、次に、該酸化チタンと活性成分を混合または接触させ、水蒸気を含むガスを流しながら一定温度・一定時間保持することによって達成される。

本発明において、シリコンを含む化合物として、フッ化ケイ素酸(H_2SiF_4)またはケイ酸エステル($Si(OR)_4$:R はエチルまたはメチル)を用いることが好ましい。

また、バナジウム、モリブデンまたはタングステンの酸化物としては、例えば五酸化バナジウム(V_2O_5)、三酸化モリブデン(MoO_3)、三酸化タングステン(WO_3)などが用いられる。

また、熱処理によりこれらの酸化物を生成する化合物としては、例えば硫酸バナジル、シュウ酸バナジル、メタバナジン酸アンモニウム等が挙げられる。

これらの化合物の粉末はNOを活性化する成分として用いられ、2 種以上併用することができる。

[0030]

実施例 20

チタンスラリーにケイ酸エチルを添加・混合後、加熱混練し、150 deg C で乾燥した。

この際、ケイ酸エチルの添加量はシリカの割合が 10%になるように添加した。

得られた粉末を 1 トン/cm² の圧力で径 10mm、高さ 5mm の円柱状に成形した後、五酸化バナジウム粉末中に埋没させ、図 8 に示した方法によって、水蒸気を流しながら 550 deg C で 2 時間処理をすることによって本発明の触媒を得た。

図 8 において、18 は反応容器、19 は水蒸気を含むガス導入口、20 はノズル、21 は活性成分(五酸化バナジウム)、22 は酸化チタン成形体、23 はガス排出口である。

実施例 21

チタンスラリーにケイ酸エチルを添加・混合後、加熱混練し、150 deg C で乾燥した。

この際、ケイ酸エチルの添加量はシリカの割合が 10%になるように添加した。

[0029]

This objective after mixing drying compound and titanium dioxide which include silicon , precipitating silica to surface of titanium dioxide , next,mixing said titanium dioxide and active component or contacting while letting flow the gas which includes water vapor constant temperature *constant time it is achieved by factthat you keep.

Regarding to this invention, silicon fluoride acid (H_2SiF_4) or it is desirable as compound which includes silicon , to use silicate ester (As for $Si(OR)_4$:R ethyl or methyl).

In addition, for example five dioxide vanadium (V_2O_5), molybdenum trioxide (MoO_3), it can use the tungsten trioxide (WO_3) etc as oxide of vanadium , molybdenum or tungsten .

In addition, you can list for example vanadyl sulfate , vanadyl oxalate , ammonium metavanadate etc as compound which forms these oxide with thermal processing .

It can use powder of these compound 2 kinds or more can jointly use as the component which activates NO.

[0030]

Working Example 2 0

After adding and mixing , heating and mixing it did ethyl silicate in titanium slurry , dried with 150 deg C.

this occasion, in order for ratio of silica to become 10%, it added addition quantity of ethyl silicate .

After with pressure of 1 ton /cm² forming in cylinder of diameter 10 mm , height 5mm , embedding designating powder which it acquires as in the vanadium pentoxide powder , while with method which it shows in Figure 8 , letting flow water vapor it acquired catalyst of this invention by fact that it does 2 hours treatments with 550 deg C.

In Figure 8 , as for 18 as for reactor , 19 as for gas inlet , 20 which includes water vapor as for nozzle , 21 active component (vanadium pentoxide) , as for 22 as for the titanium dioxide molded article , 23 it is a gas exit .

Working Example 2 1

After adding and mixing , heating and mixing it did ethyl silicate in titanium slurry , dried with 150 deg C.

this occasion, in order for ratio of silica to become 10%, it added addition quantity of ethyl silicate .

得られた粉末 50g に五酸化バナジウム粉末を、両者の割合が Ti/V 原子比で 95/5 になるように加え、加熱混練し乾燥した粉末を図 9 に示した方法によって、水蒸気を流しながら 550 deg C で 2 時間処理した。

得られた粉末を 1 トン/cm² の圧力で 10mm、高さ 5mm の円柱状に成形した。

図 9 において、24 は酸化チタン粒子であり、他は図 8 と同一である。

【0031】

実施例 22

チタンスラリーにケイ酸エチルを添加・混合後、加熱混練し、150 deg C で乾燥した。

この際、ケイ酸エチルの添加量はシリカの割合が 10% になるように添加した。

得られた粉末を 1 トン/cm² の圧力で径 10mm、高さ 5mm の円柱状に成形した後、五酸化バナジウム粉末を用いて、図 10 に示した方法によって、水蒸気を流しながら 550 deg C で 2 時間処理をすることによって本発明の触媒を得た。

図 10 において、酸化チタン成形体 22 は、五酸化バナジウム粉末より離れた上部空間に設けた多孔板 25 の上に載置されている。

実施例 23

五酸化バナジウム粉末の代わりに三酸化タングステン粉末を使用した。

その他は実施例 20 と同様に処理した。

実施例 24

五酸化バナジウム粉末の代わりに三酸化タングステン粉末を使用した。

その他は実施例 21 と同様に処理した。

実施例 25

五酸化バナジウム粉末の代わりに三酸化タングステン粉末を使用した。

その他は実施例 22 と同様に処理した。

【0035】

【発明の効果】

本願の請求項 1~6 の発明によれば、触媒製造工程における乾燥プロセスが簡略化または廃止できるため、製造工程および設備の簡略化が可能となる。

While ratio of both was Ti/V atomic ratio and in order to become 95/5, adding and heating and mixing doing vanadium pentoxide powder, in powder 50g which it acquires and with method which shows powder which it dries in Figure 9, letting flow water vapor 2 hours it treated with 550 deg C.

powder which it acquires with pressure of 1 ton /cm² it formed in the cylinder of 10 mm, height 5mm.

In Figure 9, as for 24 with titanium dioxide particle, as for other things it is the same as Figure 8.

[0031]

Working Example 2 2

After adding and mixing, heating and mixing it did ethyl silicate in titanium slurry, dried with 150 deg C.

this occasion, in order for ratio of silica to become 10%, it added addition quantity of ethyl silicate.

While with method which after with pressure of 1 ton /cm² forming in cylinder of diameter 10 mm, height 5mm, shows powder which it acquires in Figure 10 making use of vanadium pentoxide powder, letting flow water vapor it acquired catalyst of this invention by fact that it does 2 hours treatments with 550 deg C.

In Figure 10, titanium dioxide molded article 22 is mounted on multihole plate 25 which is provided in upper part space which leaves from vanadium pentoxide powder.

Working Example 2 3

tungsten trioxide powder was used in place of vanadium pentoxide powder.

It treated other things in same way as Working Example 2 0.

Working Example 2 4

tungsten trioxide powder was used in place of vanadium pentoxide powder.

It treated other things in same way as Working Example 2 1.

Working Example 2 5

tungsten trioxide powder was used in place of vanadium pentoxide powder.

It treated other things in same way as Working Example 2 2.

[0035]

[Effects of the Invention]

According to invention of Claim 1 ~6 of this application, because it can simplify or can abolish drying process in catalyst production step; simplification of the production step and facility becomes possible.

また、液相で活性成分を分散させる際の pH 調整も不要なので、生産管理も容易となる。

以上により、安価な製造コストで高性能な触媒を製作できる。

【0036】

本願の請求項 7~8 の発明によれば、あらかじめ酸化チタン粒子表面に微細なシリコンを析出させた後、酸化バナジウム等の活性化化合物を添加し、水蒸気中で処理することより、従来触媒よりも、優れた耐シンタリング性と高い脱硝活性を備えた触媒を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の脱硝触媒の基本的な構造を示す概念図。

【図2】

実施例 1 の担持処理装置を示す概観図。

【図3】

実施例 16 の担持処理装置を示す概観図。

【図4】

実施例と比較例の触媒活性を比較した図。

【図5】

実施例 17 および 18 と比較例 12 および 13 の深さ方向濃度分布を示す図。

【図6】

従来の脱硝装置を示す概略図。

【図7】

本発明における担持機構を示す概略図。

【図8】

実施例 20 の触媒製造方法を示す図。

【図9】

実施例 21 の触媒製造方法を示す図。

In addition, case where active component is dispersed with liquid phase because pH adjustment and unnecessary, production control become easy.

With above, high performance catalyst can be produced with inexpensive production cost.

[0036]

Resistance sintering characteristic which is superior according to the invention of Claim 7~8 of this application, from fact that beforehand in titanium dioxide particle surface microscopic silicon after precipitating, vanadium oxide or other active compound can be added, is treated in water vapor, until recently in comparison with catalyst, the catalyst which has high denitrifying activity can be produced.

[Brief Explanation of the Drawing (s)]

[Figure 1]

conceptual diagram, which shows fundamental structure of nitrate removing catalyst of this invention

[Figure 2]

conceptual diagram, which shows loading treatment equipment of Working Example 1

[Figure 3]

conceptual diagram, which shows loading treatment equipment of Working Example 16

[Figure 4]

Figure which compares catalytic activity of Working Example and Comparative Example.

[Figure 5]

Figure which shows depth direction concentration distribution of Working Examples 17 and 18 and Comparative Example 12 and 13.

[Figure 6]

conceptual diagram, which shows conventional nitrogen oxide-removal device

[Figure 7]

conceptual diagram, which shows bearing mechanism in this invention

[Figure 8]

Figure which shows catalyst production method of Working Example 20.

[Figure 9]

Figure which shows catalyst production method of Working

【図10】

実施例 22 の触媒製造方法を示す図。

【図11】

本願発明の実施例および比較例による触媒の脱硝率の比較図。

【図12】

本願発明の実施例および比較例による触媒の結晶子径の比較図。

【図13】

本願発明の触媒と比較例触媒の酸化チタン表面の XPS 分析結果を示す図。

【符号の説明】

1

活性成分層

10

多孔板

11

担体ペレット

12

ボイラ

13

脱硝装置

14

空気予熱器

15

集塵機

16

排ガス煙突

17

NH₃ 導入部

18

反応容器

Example 2 1.

[Figure 10]

Figure which shows catalyst production method of Working Example 2 2.

[Figure 11]

With Working Example and Comparative Example of invention of this application relative figure of NO_x removal efficiency of catalyst .

[Figure 12]

With Working Example and Comparative Example of invention of this application relative figure of crystallite diameter of catalyst .

[Figure 13]

catalyst of invention of this application and figure which shows XPS analysis result of titanium dioxide surface of Comparative Example catalyst .

[Explanation of Symbols in Drawings]

1

active component layer

10

multihole plate

11

carrier pellet

12

boiler

13

nitrogen oxide-removal device

14

air preheater

15

dust collector

16

exhaust gas chimney

17

NH₃ inlet part

18

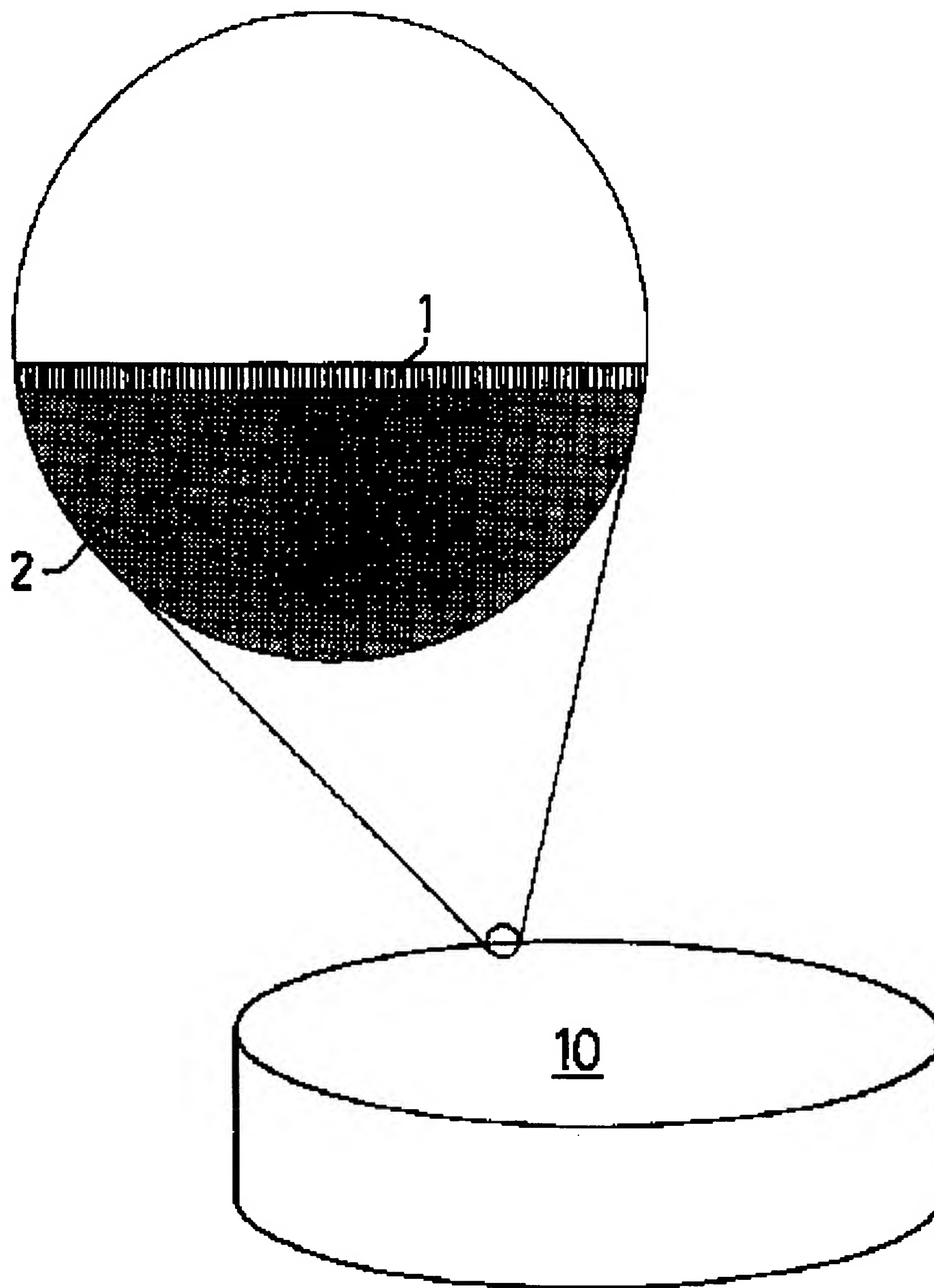
reactor

19	19
水蒸気を含むガス導入口	gas inlet which includes water vapor
2	2
担体	carrier
20	20
ノズル	nozzle
21	21
活性成分	active component
22	22
酸化チタン成形体	titanium dioxide molded article
23	23
ガス排出口	gas exit
24	24
酸化チタン粒子	titanium dioxide particle
25	25
多孔板	multihole plate
3	3
電気炉	electric furnace
4	4
るつぼ	crucible
5	5
エアポンプ	air pump
6	6
蒸発器	evaporator
7	7
水定量供給ポンプ	Water metering feed pump
8	8
供給ガス	supplied gas
9	9
酸化バナジウム粉末	vanadium oxide powder

Drawings

【図1】

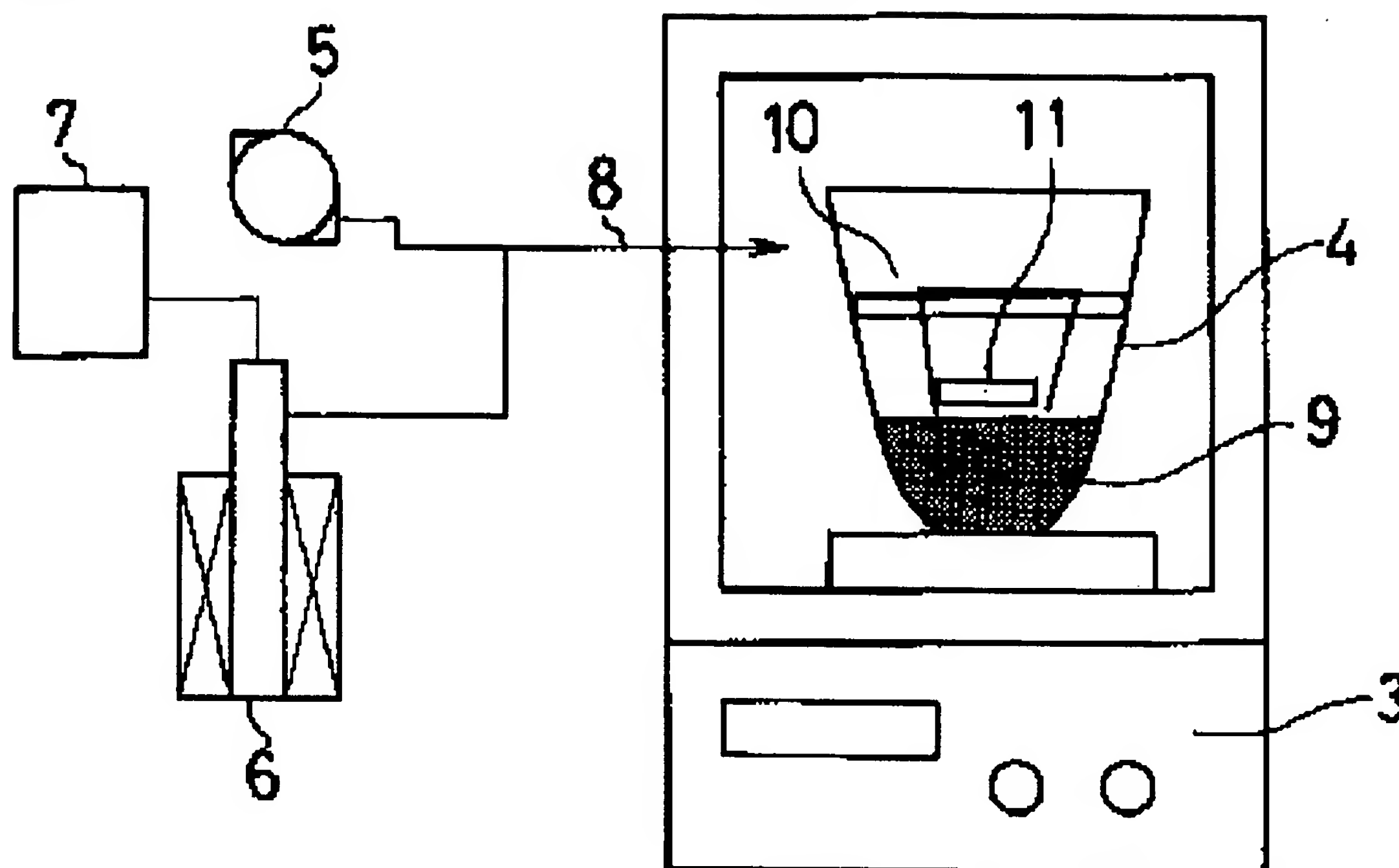
[Figure 1]



1 : 活性成分層
2 : 担体
10 : 容器

【図2】

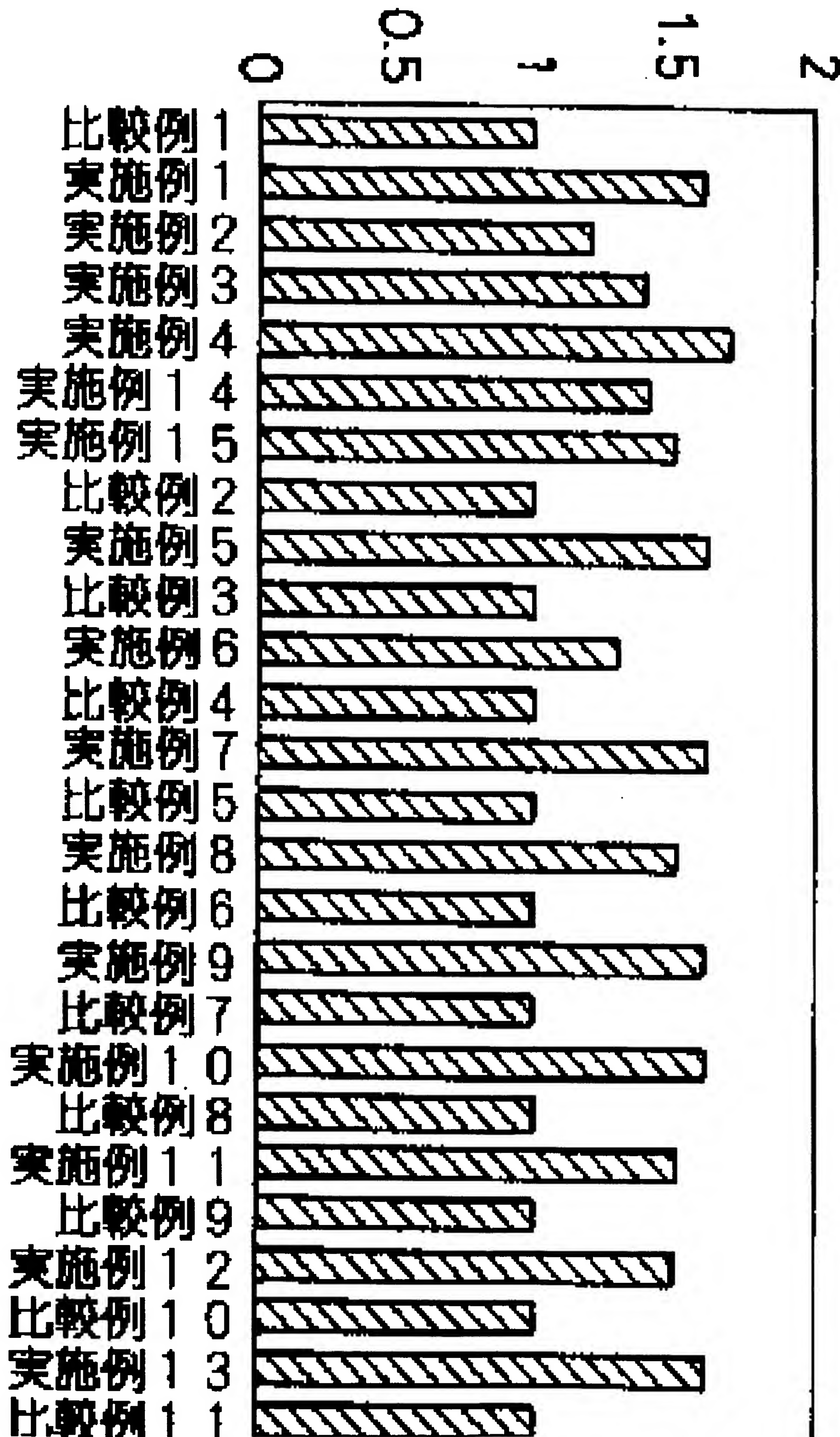
[Figure 2]



- 3 : 電気炉
- 4 : るつぼ
- 5 : エアポンプ
- 6 : 蒸発器
- 7 : 水定量供給ポンプ
- 8 : 供給ガス
- 9 : 酸化バナジウム粉末
- 11 : 担体ペレット

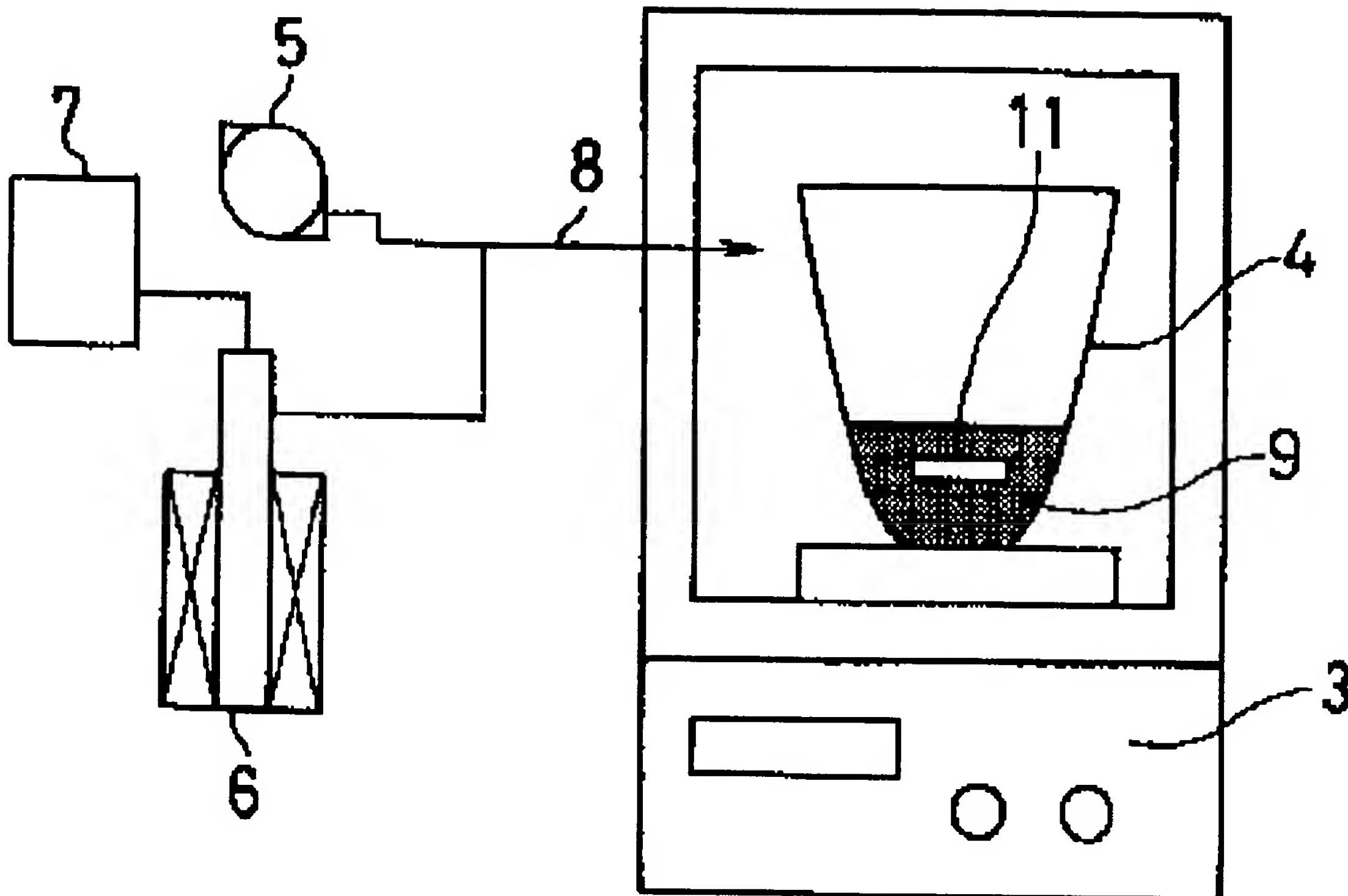
【図4】

[Figure 4]



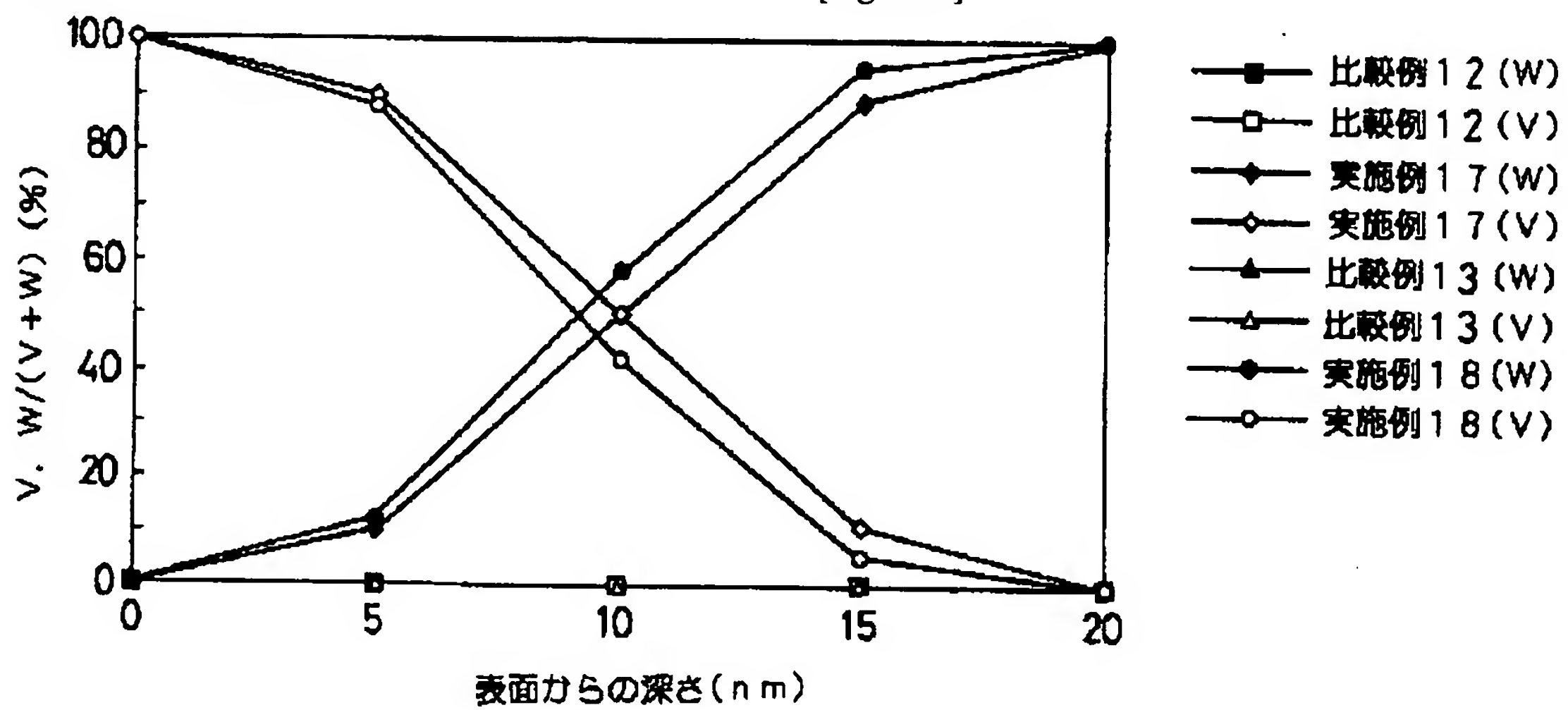
【図3】

[Figure 3]



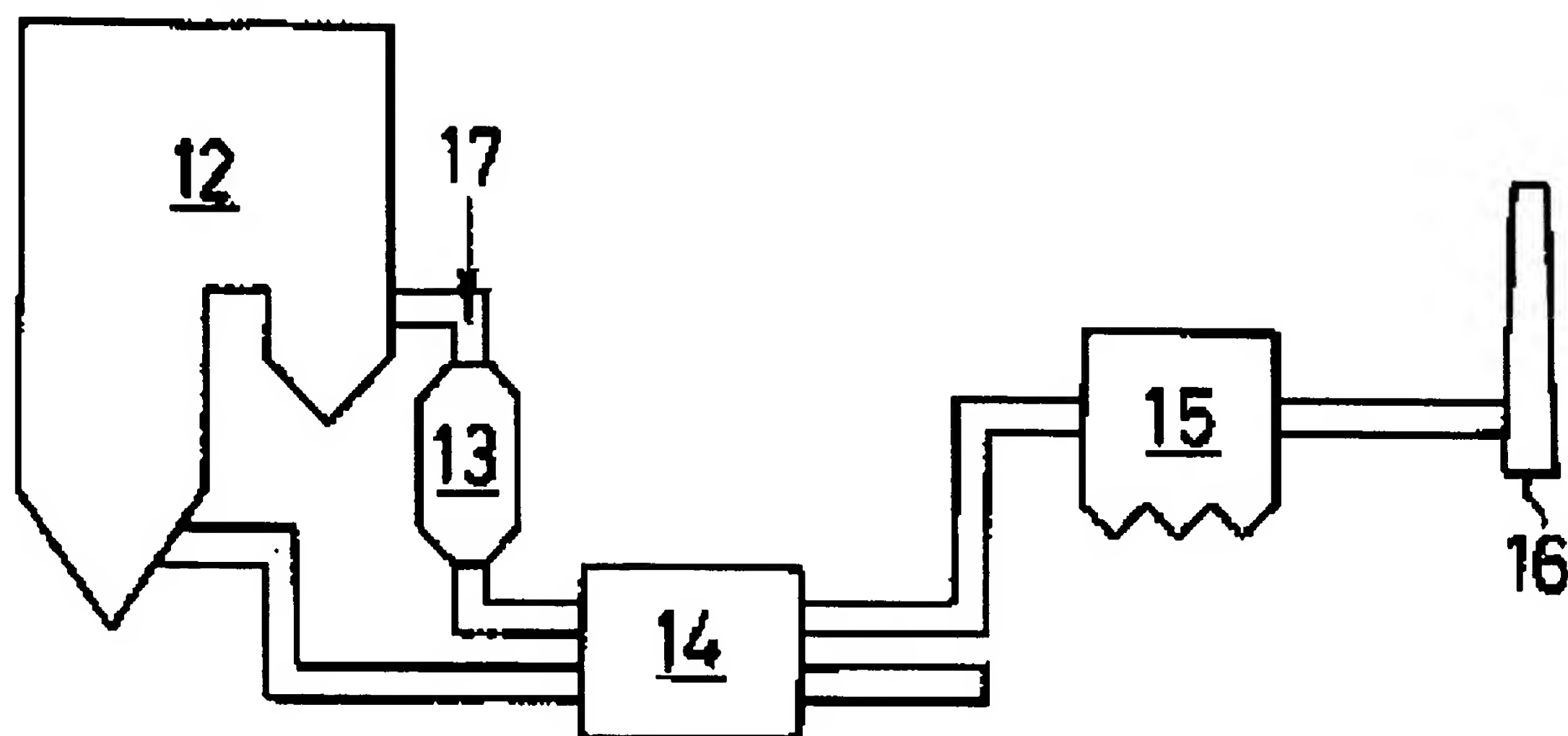
【図5】

[Figure 5]



【図6】

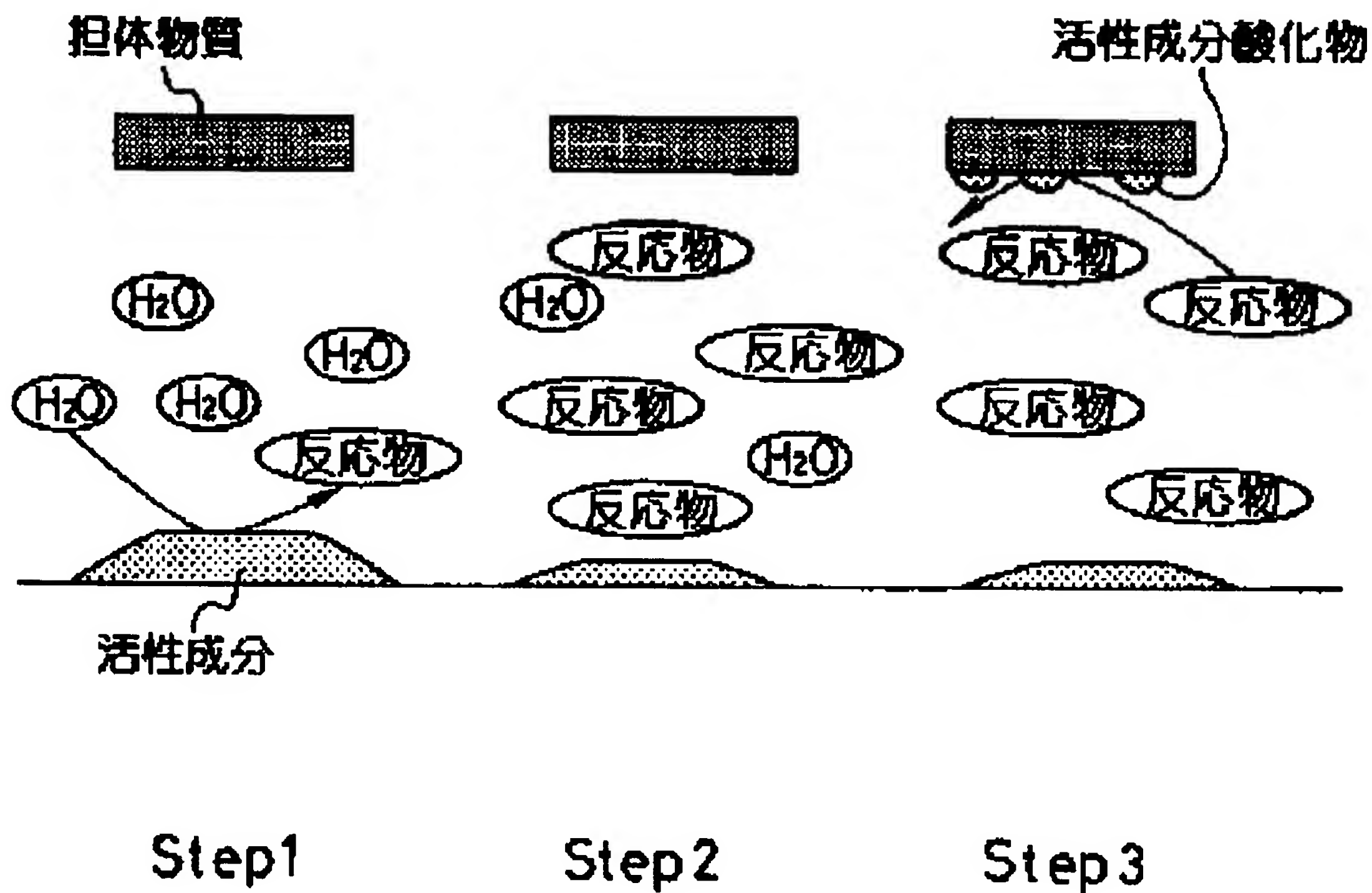
[Figure 6]



- 1 2 : ボイラ
1 3 : 脱硝装置
1 4 : 空気予熱器
1 5 : 集塵機
1 6 : 排ガス煙突
1 7 : NH₃導入部

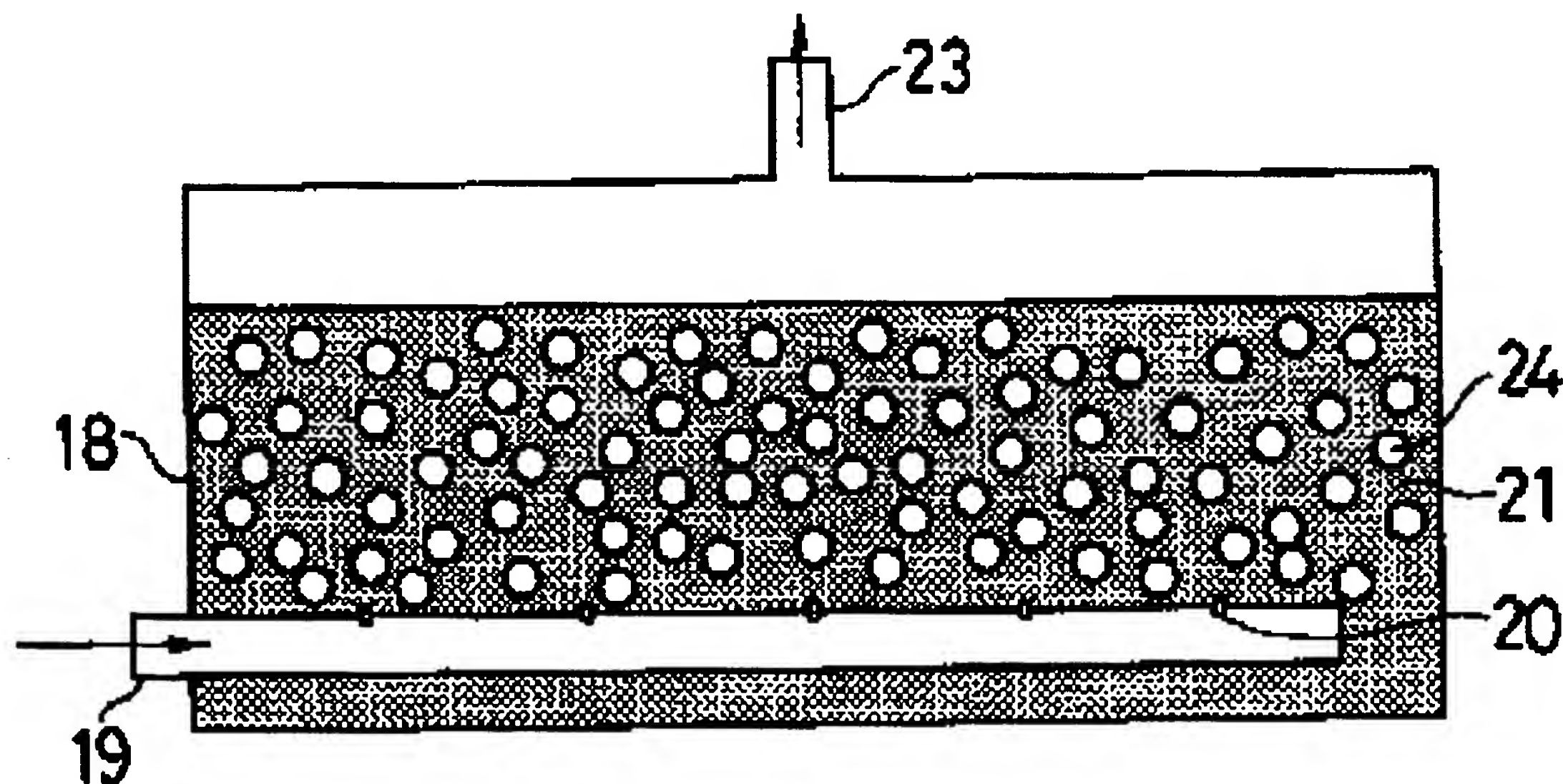
【図7】

[Figure 7]



【図9】

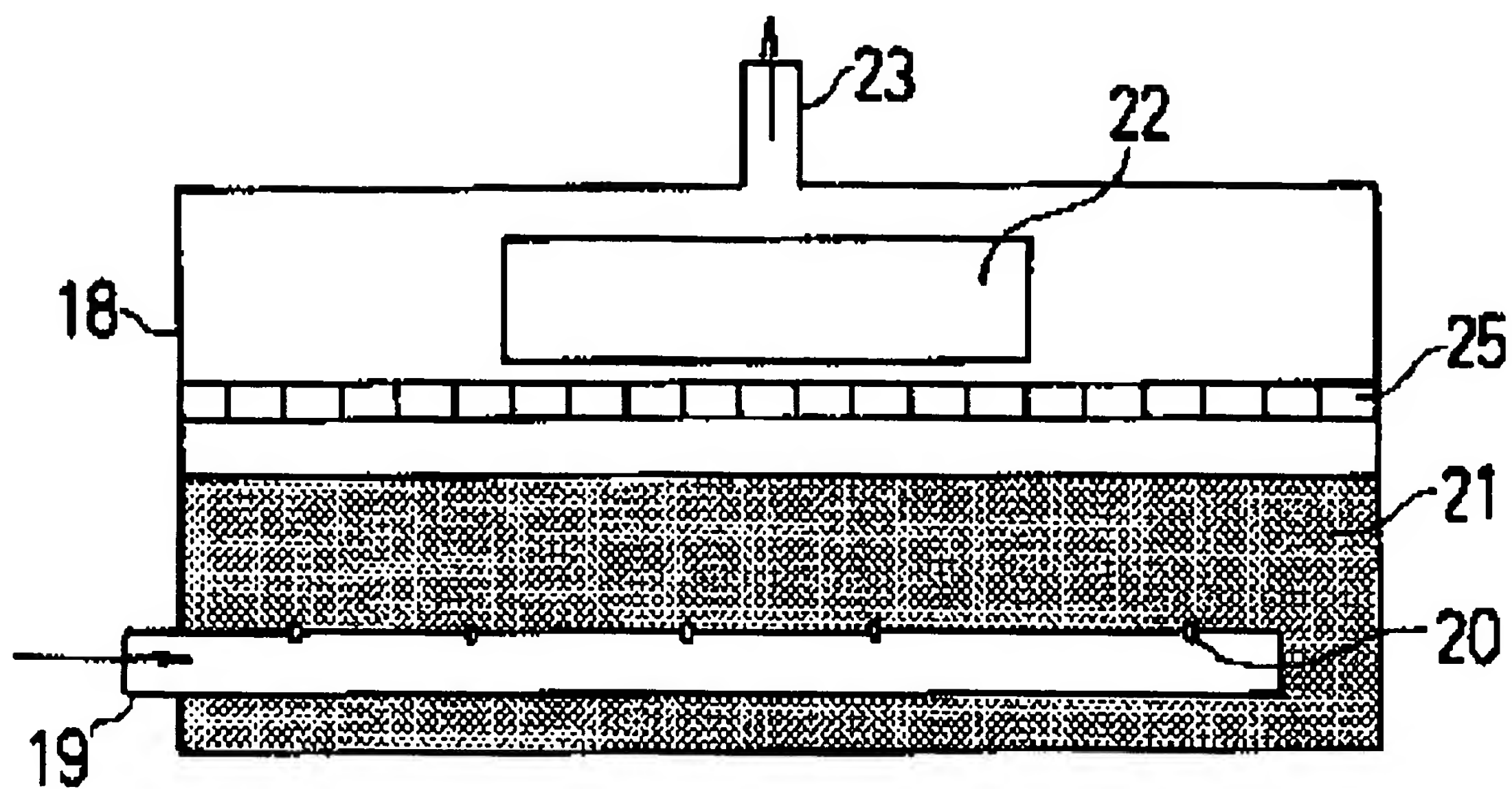
[Figure 9]



24 : 酸化チタン粒子

【図10】

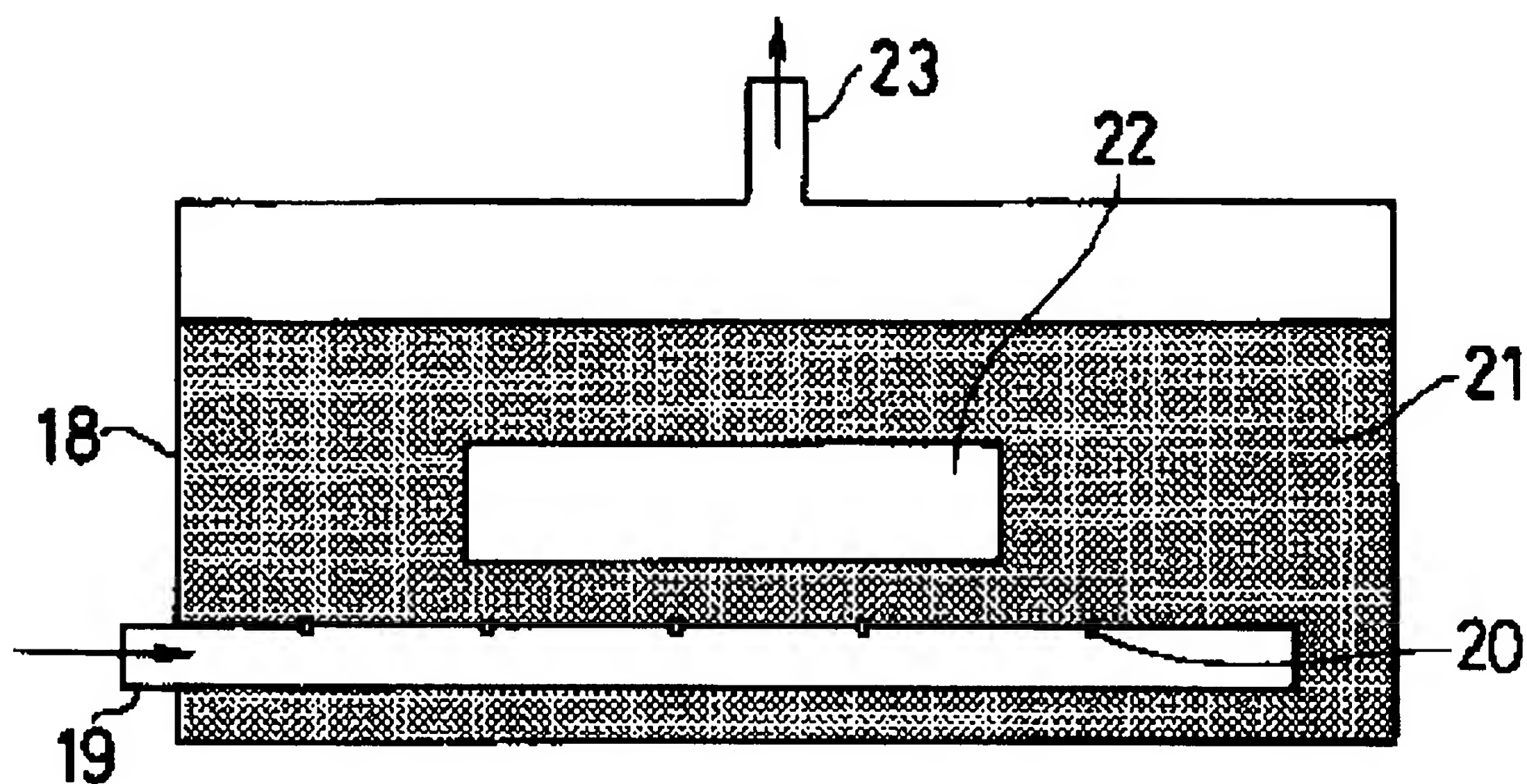
[Figure 10]



25 : 多孔板

【図8】

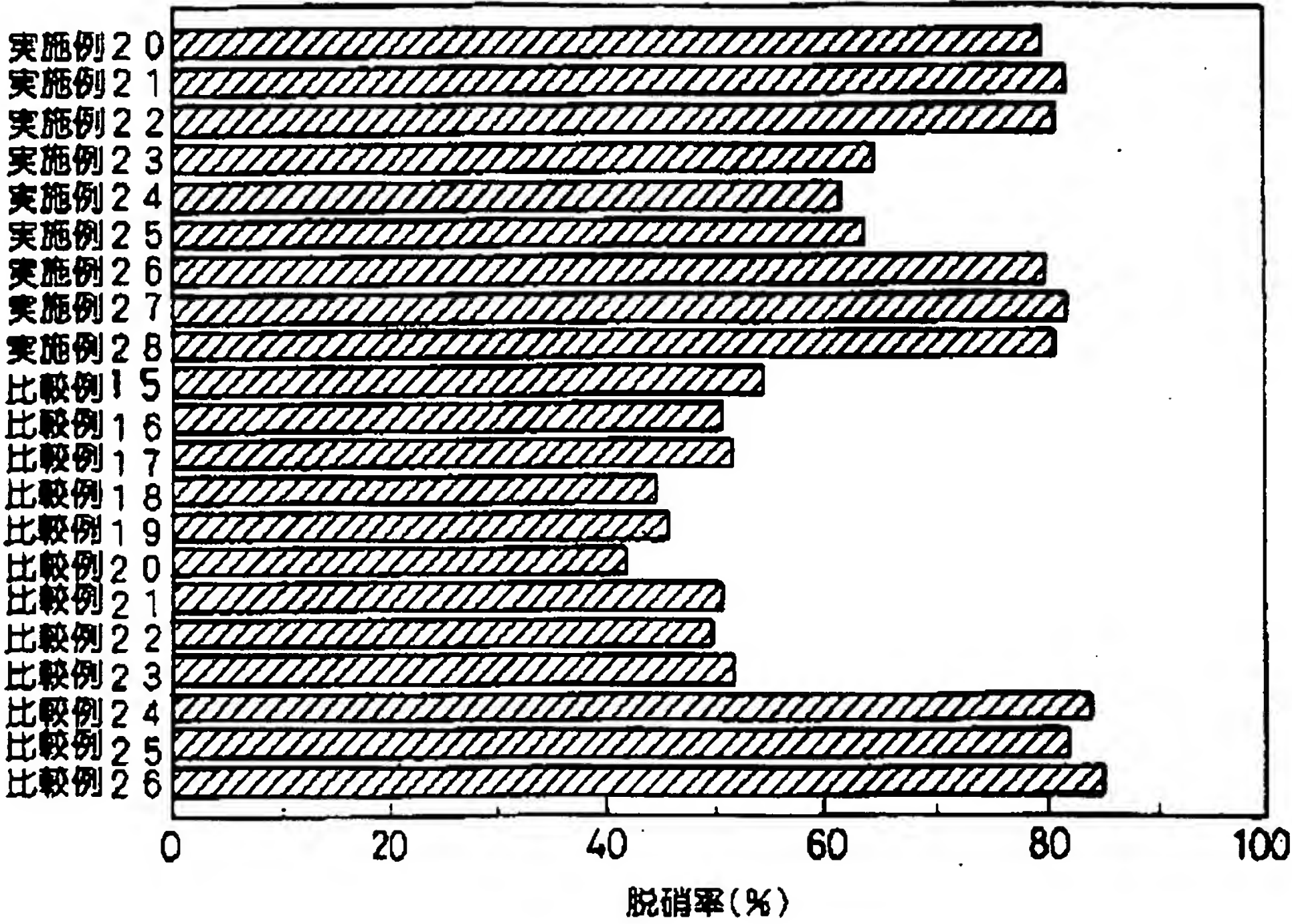
[Figure 8]



- 18 : 反応容器
- 19 : 水蒸気を含むガス導入口
- 20 : ノズル
- 21 : 活性成分
- 22 : 酸化チタン成形体
- 23 : ガス排出口

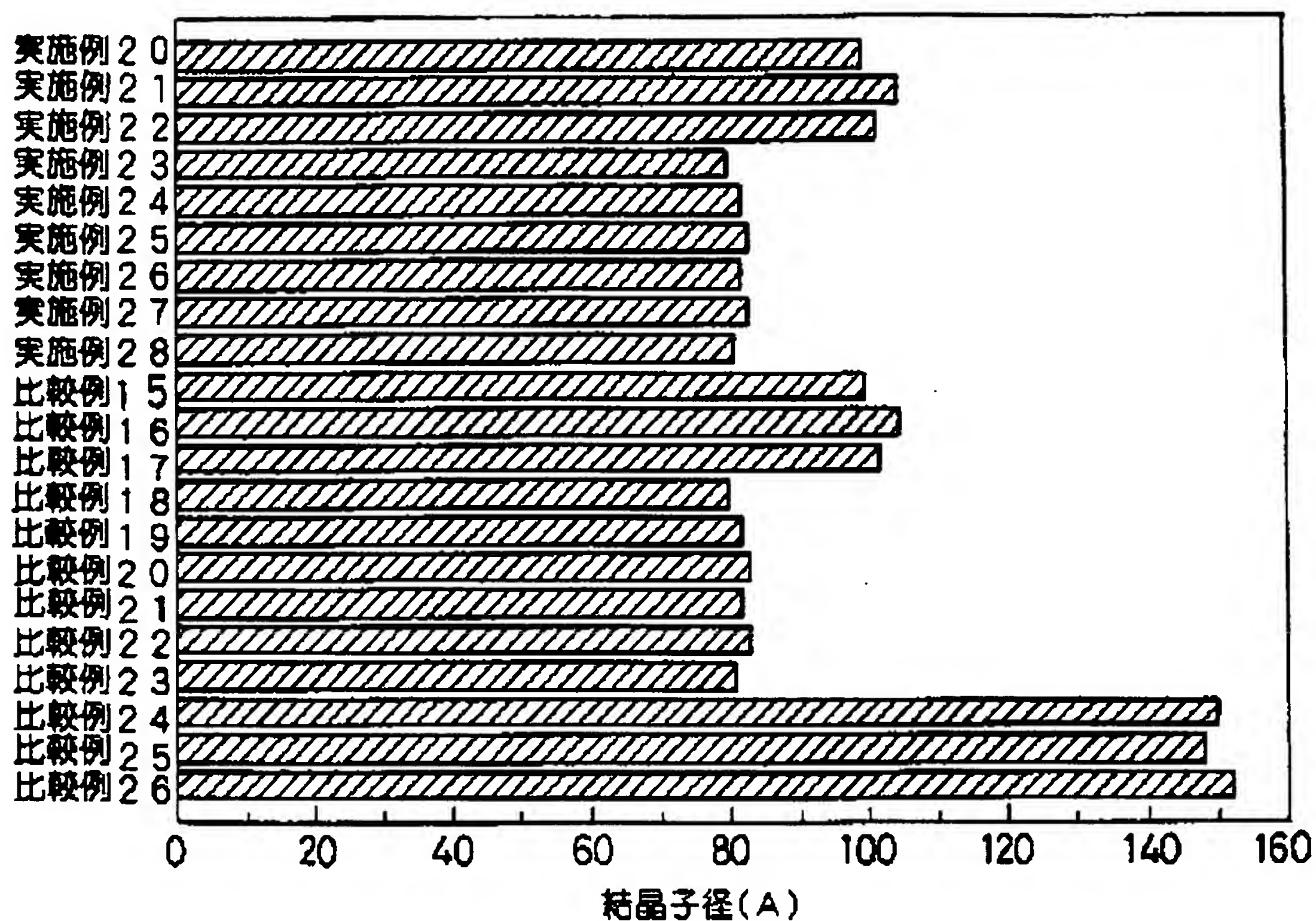
【図11】

[Figure 11]



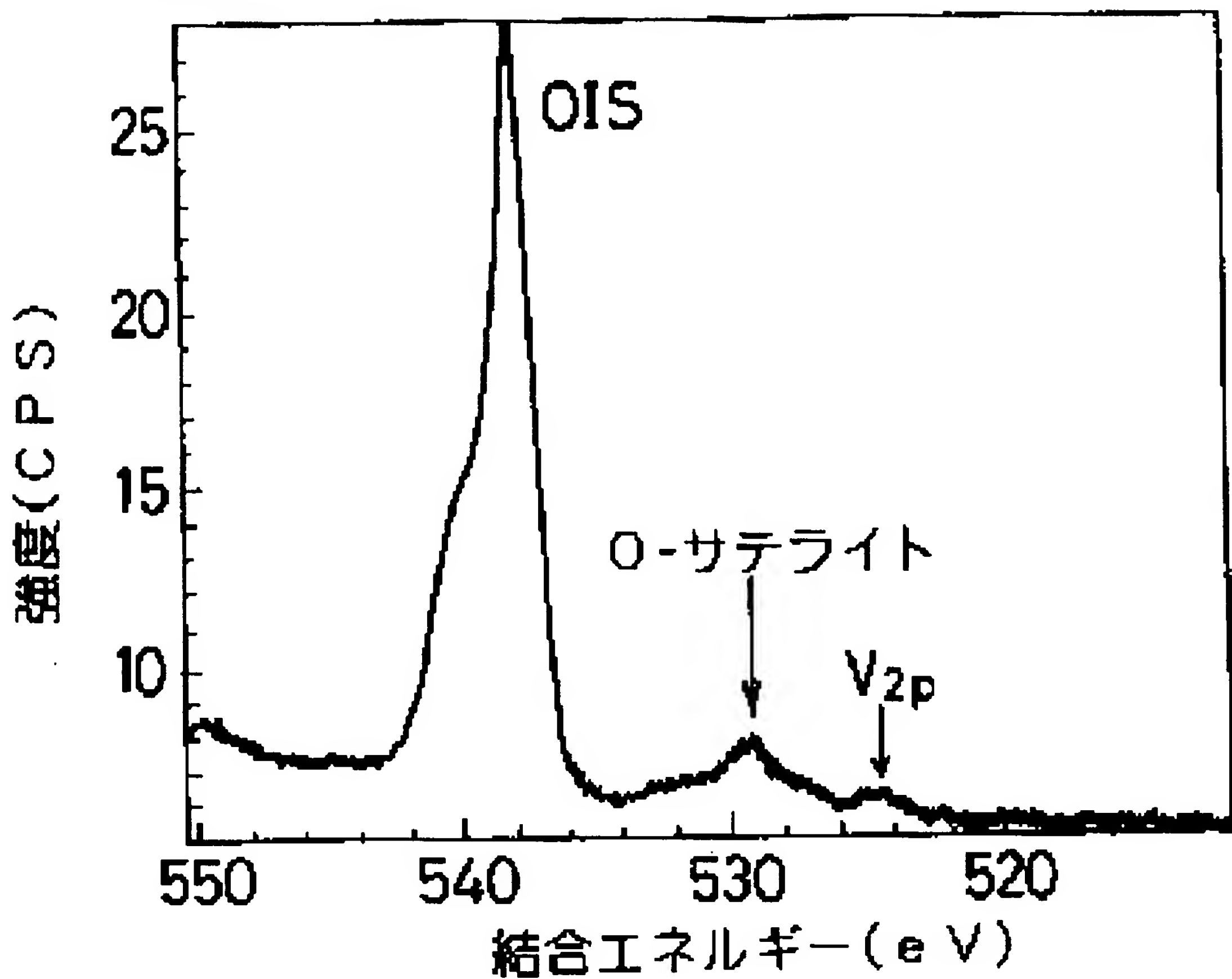
【図12】

[Figure 12]

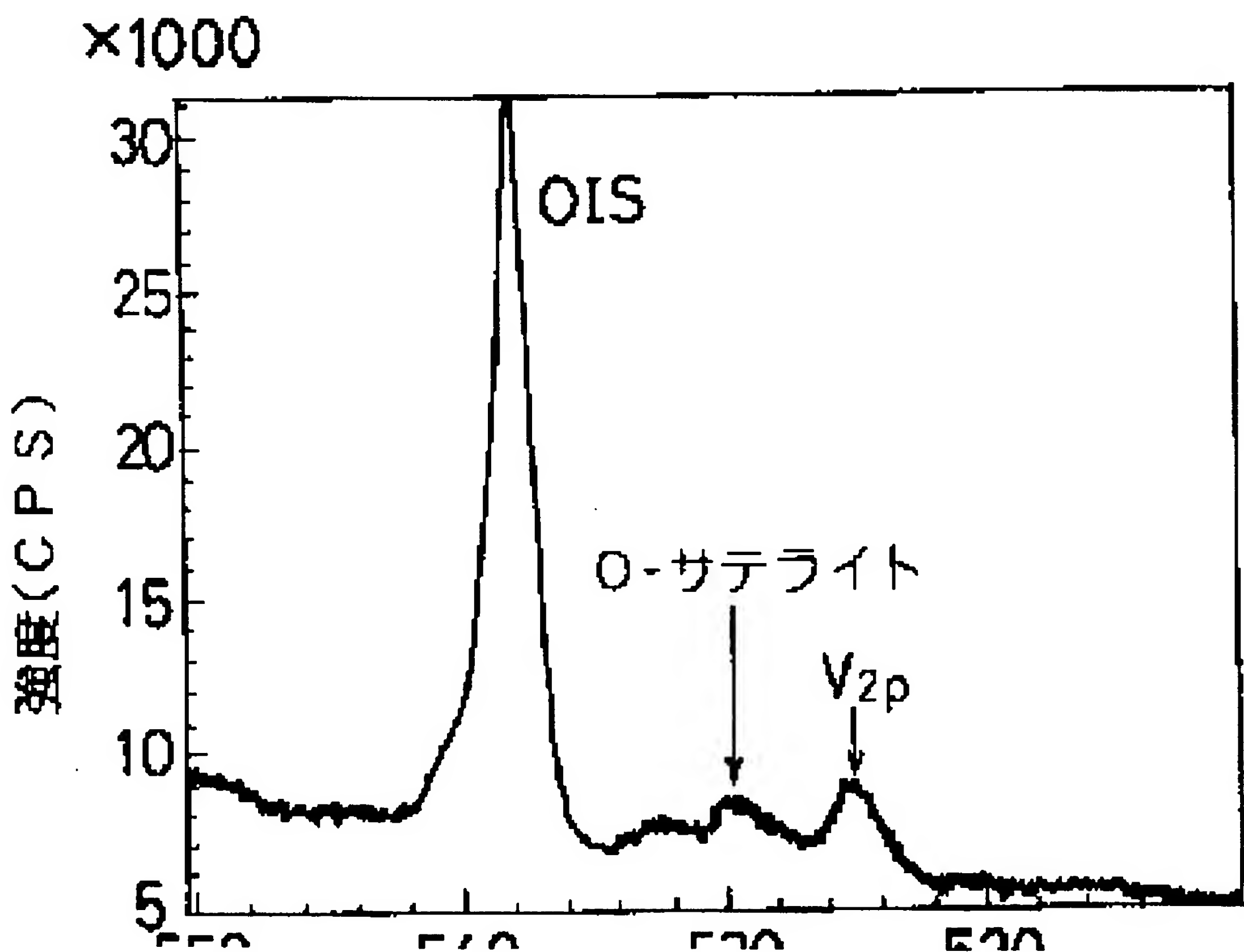


【図13】

[Figure 13]



(a)



BEST AVAILABLE COPY